

Was ist von Erkrankungen der Haut
bekannt, die durch Kunstharze und
Kunstharzlacke verursacht werden

von

LOTHAR KUNRATH

Aus der Dermatologischen Klinik der Universität München

Direktor: Professor Dr. Marchionini

Was ist von Erkrankungen der Haut bekannt,
die durch Kunstharze und Kunstharzlacke verursacht werden.

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde in der gesamten Medizin
verfasst und einer Hohen Medizinischen Fakultät der
Ludwig - Maximilians - Universität zu München

vorgelegt von

Lothar K u n r a t h

aus

Kirchheim/Teck

im Jahre 1959



5349/60

Mit Genehmigung der Medizinischen Fakultät
der Universität München

1. Referent: Herr Dozent Dr. Dr. S. Borelli
2. Referent: Herr Prof. Dr. Marchionini
Dekan: Herr Prof. Dr. Schwegk

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 10. 1959

Kunsthharze und Kunstharzlacke werden in stetig zunehmendem Umfang produziert. Sowohl bei der Herstellung als auch bei der Verwendung werden gesundheitliche Schäden namentlich Schäden der Haut beobachtet.

Übersicht

- A) Naturharze
- B) Kunstharze
- C) Kunstharzlacke
- D) Statistik und Klinik
- E) Die wichtigsten Kunstharze

I Kondensationsharze

- 1) Phenoplaste
 - a) Phenolformaldehydharz
 - b) Cascheronußformaldehydharz
- 2) Aminoplaste
 - a) Harnstoff-formaldehydharz
 - b) Sulfonamidharz
 - c) Melaminharz
- 3) Furanharze
- 4) Polyester und Alkydharze
- 5) Allylharze
- 6) Polyurethane
- 7) Polyamide
 - a) Nylon
 - b) Perlon
- 8) Silikone
- 9) Polyäther- und Äthoxylinharze

II Polymerisationsharze

- 1) Polymere Kohlenwasserstoffe
 - a) Olefinharze
 - b) Polystyrolharz
 - c) Cumaronharz

- 2) Stickstoffhaltige Verbindungen
- 3) Polymere halogenierte Kohlenwasserstoffe
 - a) Polyvinylchlorid
 - b) Polytetrafluoräthylen
- 4) Polyvinyläther
- 5) Polyvinylester
 - a) Polyvinylalkohol
 - b) Polyvinylacetale
- 6) Polyacryl- und Polymethacrylverbindungen

III Modifizierte Naturstoffe

- 1) Eiweißkunststoffe
- 2) Cellulosekunstharze
 - a) Celluloseester
 - b) Celluloseäther

F) Anhang

- 1) Nagelkosmetika
- 2) Kunstharze in Heftpflastern
- 3) Autolacke aus Kunstharz

A) Naturharze

Naturharze sind Ausscheidungsprodukte von Pflanzen; chemisch betrachtet besitzen sie meist eine aromatische Struktur. Sie enthalten relativ wenig Sauerstoff. Es finden sich darin ätherische Öle.

Man bezeichnet mit dem Begriff "Harz" im allgemeinen keine chemisch wohldefinierte Gruppe von Verbindungen. Es handelt sich vielmehr um einen physikalischen Zustand, der durch folgende Eigenschaften charakterisiert ist:

Glassig amorphe Beschaffenheit ohne Neigung zu Kristallisation
Wasserunlöslichkeit

Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln

Schmelzbarkeit

Erweichbarkeit durch Wärme

Hohen elektrischen Widerstand

Geringe Wärmeleitfähigkeit

Fähigkeit zu Filmbildung aus organischen Lösungsmitteln

Auf dieser letzten Eigenschaft beruht die Verwendung in der Lackindustrie.

B) Kunstharze

Eine eindeutig klare Definition des Begriffs ist nirgendwo vorgenommen. Manche Autoren betrachten den Terminus "Kunstharz" als Synonym des Wortes "Kunststoff". Das wird von vielen abgelehnt, da ein Teil der Kunststoffe einen größtenteils deutlichen kristallinen Aufbau besitzt und somit dem Begriff "Harz" nicht entspricht. Die überwiegende Mehrheit aber bezeichnet damit Kunststoffe abzüglich künstlichen Kautschuk und künstlichen Gummi sowie abzüglich der Chemiefasern. Letzteres ist ein Sammelname und umfasst die vollsynthetischen Fasern, Rayon und die Zellwolle.

Die Arbeit schließt sich der zweitgenannten Auffassung an, handelt aber auch die Polyamidfasern kurz ab.

Geschichtliches.

Seit Urzeiten kennt die Natur das Geheimnis, Makromoleküle wie Cellulose und Eiweißstoffe zu bilden. Erst nach langen, vergeblichen Bemühungen gelang es, aus chemisch einfachen Ausgangsprodukten Großmoleküle synthetisch aufzubauen und daraus neue, von der Natur nicht vorgebildete Materialien herzustellen. Leo Hendrik BAEKELAND gebührt der Ruhm, der Erfinder des ersten praktisch verwertbaren vollsynthetischen Kunststoffes zu sein. Dies war im Jahre 1909. Die Kunstharzchemie ist also genau 50 Jahre alt. Heute ist bereits der Jahresverbrauch pro Kopf der Bevölkerung größer als der an Buntmetallen. 1950 betrug die Weltproduktion 1,35 Mill. Tonnen.

Aufbau.

Die meisten Kunstharze sind aus Makromolekülen aufgebaut, von denen jedes über 1000 Atome besitzt.

Sie können a) durch Polymerisation

b) durch Kondensation

aus Niedermolekularen entstanden sein. Die Zwischenprodukte zwischen Niedermolekularen und Makromolekülen, die sogenannten Oligomeren, werden auch noch zu den Kunstharzen gerechnet.

Die Grundmoleküle, auch Monomere genannt, sind meist organischer Natur. Als Beispiele seien angeführt: Casein, Cellulose, Methan, Äthylen, Phenol etc. Sie werden aus Milch, Holz, Baumwoll-linters, Kohle, Kohlenteer u. a. gewonnen.

Ein Grundmolekül aus der anorganischen Chemie ist der Quarzsand als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Silikone.

Die Reaktionen bei der Herstellung verlaufen exotherm; meist werden sie durch Zusatz geeigneter Katalysatoren, manchmal auch durch Erwärmung in Gang gebracht. Außer Füllstoffen und Katalysatoren werden noch viele andere Zusatzstoffe verwendet, so Weichmacher, Härter (Stabilisatoren), Beschleuniger (Acceleratoren), Antioxydantien, Farben und Pigmente. Häufig sind solche Stoffe der Anlaß von Hautleiden und von Intoxikationen.

Anwendungsgebiete.

- 1) Erzeugnisse der Industrien der Lacke, der Leime, der Klebstoffe, der Chemiefasern, der Schaumstoffe.
- 2) Technische Harze als Bindemittel, z.B. für Holzwerkstoffe, Faserkunstleder, Glaswolle, Kaugummi etc.
- 3) Vergußharze, aus denen zuweilen unter Zusatz von Füllstoffen (z.B. Asbest, Talkum, Kaolin, Quarzpulver, Holzmehl, Textilfasern, Glimmer und dgl.) Kunststoffgußstücke für allgemeine Verwendung und besondere technische Zwecke hergestellt werden. Für diese Erzeugnisse, insbesondere Halbzeuge, wird der Ausdruck "Gießharz" gebraucht.

4) Formmassen, deren Formgebung durch Pressen, Spritzen in passende Hohlformen, Gießen, Walzen, Ziehen und durch spanabhebende Bearbeitung erfolgt.

5) Herstellung von Halbzeug.

Fertigerzeugnisse werden von den Fabriken hergestellt

1) aus den Rohstoffen

2) aus dem Halbzeug.

In Betrieben, welche die Kunstharze aus den Rohstoffen herstellen, werden mehr Hautleiden gesehen als in solchen, die lediglich das Halbzeug veredeln.

Einteilung.

Eine Einteilung kann man nach zwei Prinzipien vornehmen.

1). Nach den Eigenschaften der fertigen Stoffe.

a) in der Wärme härtbare Stoffe.

Darunter versteht man solche Kunstharze, die in der Wärme erhärten, ihre Schmelzbarkeit und Löslichkeit verlieren und diese Eigenschaften auch nach der Erkaltung nicht wieder zurückerhalten.

b) thermoplastische Stoffe.

Darunter versteht man solche Kunstharze, die beim Erwärmen weicher werden oder vollständig schmelzen. Beim Abkühlen erstarren sie jedoch wieder zu dem ursprünglichen Zustand.

2). Nach den Vorgängen bei der Zusammenlagerung der Monomeren.

a) die Kondensation, d.h. Zusammenlagerung unter Austritt von Wasser, Halogenwasserstoff, Wasserstoff etc.

b) die Polymerisation, d.h. Zusammenlagerung ohne Austritt von Wasser, meist unter Aufhebung von Doppelbindungen.

Die Arbeit schließt sich dem zweitgenannten Prinzip an.

C) Kunstharzlacke

Die Praxis versteht unter dem Begriff "Kunstharzlack" im allgemeinen ein Erzeugnis, dessen Bindekörper überwiegend aus Kunstharzen besteht, keine Nitrocellulose, kein fettes Öl und nicht Alkohol als Hauptlösungsmittel enthält. Wenn das Kunstharz ölhaltig ist, dann wird eine entsprechende Zusatzbezeichnung eingeführt.

Allerdings enthalten auch viele andere Lacke, die der oben angeführten Definition nicht entsprechen, Kunstharze:

Kunstharz: in Spiritus gelöst: Spirituslack (Spritlack)

" : mit Nitrocellulose verarbeitet: Nitrolack

" : Ölalkydharz als Kunstharz mit Nitrocellulose
verarbeitet: Kombinationslack

" : mit fetten Ölen verarbeitet: Öllack

" : eingebrannt: Einbrennlack

Kunstharzlacke werden überwiegend durch Auflösen des Harzes ohne Erwärmung hergestellt. Sie trocknen schnell (physikalisch) und haben eine Reihe von besonderen Vorzügen: so lassen sich Lacke mit Beständigkeit gegen Alkalien, Säuren, Benzin, Alkohol, Trichloräthylen, Wasser, Korrosion etc. herstellen.

D) S t a t i s t i k u n d K l i n i k

Aus einer Untersuchung von OPPENHEIM (81) über Berufskrankheiten, umfassend 41200 Fälle aus den Jahren 1907 - 1922, geht hervor, daß Hautleiden nur in 13% der Fälle vertreten waren. Das Ekzem war 16 mal häufiger als die einfache Dermatitis und 20 mal häufiger als das Erythem.

Heute hat sich das Bild wesentlich verändert. Die Ekzemkrankheit macht 90% der beruflichen Hautkrankheiten aus. Innerhalb der Berufskrankheiten stehen die berufsbedingten Hautleiden an 2. bzw. 3. Stelle! So waren 1955 in Frankreich 50% aller Berufskrankheiten und 10% aller Hautleiden berufliche Dermatosen. Auch CARRIE (12) stellte ein Ansteigen fest. Er fand im Jahre 1938 auf 100000 Versicherte 2,98 Dermatosen, im Jahre 1949 bei der gleichen Anzahl Versicherter bereits 4,36 Fälle. Um die soziale Bedeutung dieser Leiden zu unterstreichen soll erwähnt werden, daß die Vereinigten Staaten dadurch einen jährlichen Verlust von 100 Millionen Dollar durch Arbeitsausfälle erleiden.

Auch auf dem Kunstharzsektor ist dieser Anstieg bestätigt worden. SCHWARTZ (109) untersuchte im Jahre 1946 41628 Fälle von Gewerbeekzem und fand nur 390 Kunstharzekzeme, das sind 0,9%. MORRIS (73) fand im Jahre 1948 das gesamte Kunststoffgebiet mit 1,3% beteiligt, wobei die Kunstharze den größten Anteil liefern. Heute schätzt man bereits 6%. Trotzdem erscheint dieser Prozentsatz noch relativ niedrig wenn man bedenkt, daß die Kunstharzproduktion größer als die jedes Nichteisenmetalls geworden ist.

Die Anzahl der Berufsgruppen mit Allergie gegen Kunstharze kommt hinter der gegen Terpentin, technische Öle, Alkalien,

Chrom an 5. Stelle, an 6. Stelle steht Benzol und Teer, an 7. Stelle Formalin.

Bei der Produktion der Kunstharze und durch deren Gebrauch kommen sowohl primär hautreizende Stoffe, als auch Allergene zur Einwirkung. SCHWARTZ (119) hält 80% der Berufsdermatosen für durch primäre Schädlichkeiten bedingt, für die restlichen 20% werden sensibilisierende Substanzen angeschuldigt.

Das Ergebnis eines primären Reizstoffes ist meist die D e r m a t i t i s, auch als akutes Ekzem bezeichnet. Es handelt sich um eine banale Entzündung der sich heiß anführenden, hochrot angeschwollenen, mehr juckenden als schmerzenden Haut. Sie kann bei jedem durch genügend starke mechanische, chemische oder physikalische Reize ausgelöst werden, kann aber auch den Beginn einer allergischen Erkrankung darstellen. Das klinische Bild ist uniform. Es ist charakterisiert durch Erythem, Ödem, Papeln, Krusten und Abschilferung. Die Erscheinungen können sich je nach dem Stärkegrad unter Rissen, Krusten und Schuppung zurückbilden. Der Endzustand einer nicht abgeheilten Dermatitis ist meistens das

E k z e m. Es ist in erster Linie eine Erkrankung der Epidermis, die Cutis ist daran sekundär beteiligt. Das histologische Grundelement ist eine fleckförmig verteilte, intraepitheliale Spongiose, ein Ödem zwischen den Zellen der Epidermis, begleitet von Gefäßerweiterung und einem Lymphozyteninfiltrat in den angrenzenden Cutispartien.

Rein morphologisch kann man die Ekzeme einteilen nach den vorwiegend vorhandenen Effloreszenzen. So spricht man von einem E. vesiculosum, E. madidans, E. crustosum, E. pustulosum, E. bullosum.

Gebräuchlich und fruchtbarer ist die Einteilung nach Ätiologie und Pathogenese (CARRIE 11):

a) das Ekzema simplex (degeneratives E.)

Es findet sich an Händen und Unterarmen an Stellen, die obligaten Schädigungen zugänglich sind.

b) das Empfindlichkeitsekzem.

Es hat vor allem in seiner Lokalisation Ähnlichkeit mit dem E. simplex. Schon unterschwellige Reize lösen dieses Ekzem aus. Chronisch mechanische Insulte in Kombination mit der Einwirkung von Feuchtigkeit führen bei disponierten Personen im Handbereich zu dem sogenannten tylotischen Ekzem, bei dem morphologisch Keratosen mit Rhagadenbildung im Vordergrund stehen. Im Gegensatz zum E. simplex ist zu beachten, daß das Empfindlichkeitsekzem erst allmählich zur Entwicklung kommt. Arbeitsstoffe führen nach Wochen bis Monaten zu manifesten Schädigungen.

c) das allergische Ekzem.

Hier stehen Antigen-Antikörperreaktionen im Vordergrund. Die Schwellung der Augenlider ist ein häufiges Symptom hochgradiger Allergie bei der Einwirkung dampf- oder staubförmiger Allergene. Ähnlich wie beim E. simplex sind das rasche Auftreten bei Berührung mit Arbeitsstoffen sowie das baldige Abheilen nach Meiden des Allergens charakteristisch. Das allergische E. ist im Gegensatz zum Empfindlichkeitsekzem wenig scharf begrenzt. Allerdings muß die Ekzemlokalisation mit dem einwirkenden Allergen im wesentlichen in Einklang zu bringen sein (=Kontaktekzem).

Bei den beruflichen (besonders allergischen) E. steht immer wieder zur Diskussion, inwieweit anlagemäßige Faktoren das Auftreten der Krankheit überhaupt ermöglichen. Die Bedeutung anlagemäßiger Faktoren ist jedoch geringer geworden, nachdem durch die

Untersuchungen von BLOCH und JADASSOHN vor mehr als 30 Jahren nachgewiesen werden konnte, daß experimentell jeder Mensch sensibilisierbar ist. CARRIE (13) fand bei weit über 1000 Begutachtungen von Patienten, die an allergischem Ekzem litten, daß eine "allergische Eigenanamnese" oder auch das Vorkommen allergischer Erkrankungen in der Familie zahlenmäßig so minimal ist, daß solche anamnestischen Angaben unbedeutend geworden sind. Es ist jedoch einleuchtend, daß solche Ekzeme, die bereits nach wenigen Wochen beruflicher Tätigkeit auftreten, im Wesentlichen auf dispositionelle "Empfindlichkeit" der Haut zurückzuführen sind, zumal die weitaus größte Zahl der Personen, die eine analoge Tätigkeit ausüben, hautgesund bleiben. Die Sensibilisierung tritt am leichtesten auf Substanzen ein, die einen starken Allergencharakter haben. Handelt es sich um derartige Stoffe, so kann man berechtigt den anlagemäßigen "Faktor" bei der Allergisierung vernachlässigen. Wesentlich begünstigend wirken hierbei gleichzeitig bestehende entzündliche Vorgänge. Das E. simplex ist daher vielfach die Basis für das berufliche Empfindlichkeitsekzem. Das E. simplex wie auch das Empfindlichkeitsekzem werden häufig zum Schrittmacher des allergischen Kontakt- ekzems (Berufsekzem), sofern nun Berufsstoffe mit Allergencharakter zur Einwirkung kommen.

d) das mikrobielle Ekzem.

Bei diesem wirkt komplizierend die Infektion mit Erregern, namentlich mit Pilzen. Nach CARRIE (12) betrug bei begutachteten Personen mit Berufsekzem der gleichzeitige Befall mit Epidermophyten 1949 etwa 30% und beträgt heute 40-50%. Die Epidermophytie kann zu einer Empfindlichkeitssteigerung der Haut und damit zu einem Empfindlichkeitsekzem führen.

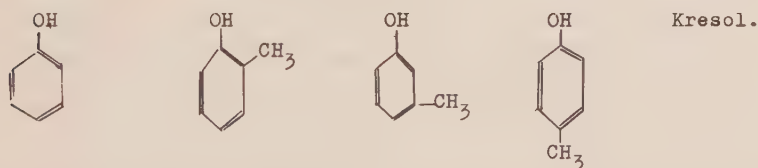
E) Die wichtigsten Kunstharze

I KONDENSATIONSHARZE

1) Phenoplaste

a) Phenolformaldehydharz.

Der Werdegang eines solchen Stoffes sei der Anschaulichkeit halber kurz beschrieben: etwa 50 Teile technisches Phenol und 30-70 Teile 40%iges Formalin werden zusammen mit 1-10 Teilen 10-18%igem Ammoniak (bei der basischen Kondensation. Es ist auch saure Kondensation möglich.) in großen, mit Rührwerken versehenen Kesseln erhitzt. Technisches Phenol ist ein Gemisch bestehend aus Phenol,

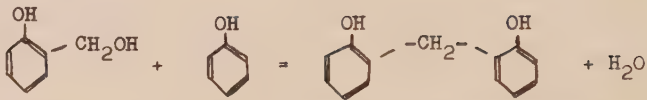


Bei diesem Vorgang destilliert das freiwerdende Wasser im Vakuum ab und das Kunstharz wird aus dem Mischkessel nach einer bestimmten Zeit abgelassen und in Formen gegossen, wo es abkühlt und dabei erstarrt.

Bei dieser Art der alkalischen Kondensation von Phenol und Formaldehyd unterscheidet man 3 Stufen:

1) das Resol, welches die Form darstellt, in der der beschriebenen Arbeitsgang abgebrochen wird. Es stellt chemisch eine Addition von Phenol mit Formaldehyd gemischt mit bereits verharztem Phenolalkohol vor. Es ist bei normaler Temperatur fest oder zähflüssig, in Alkohol, Aceton, Phenol, Glycerin und Laugen löslich, schmilzt bei langsamen Erwärmen und erstarrt wieder. Erwärmt man das Resol einige Zeit lang, dann entsteht durch Verbindung der Phenolalkoholreste über die Hauptvalenzen

2) Das Resitol



Es wird auch Bakelit B genannt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur stets fest und spröde, löst sich nicht mehr, quillt aber in Aceton und Phenol. Das Resitol wird weiter erhitzt und zwar in Formen, welche in einem Ölbad ruhen. Bei diesem Arbeitsgang erschöpft sich die Reaktionsfähigkeit des Resitols unter Wasser- austritt und es entstehen äusserst komplizierte dreidimensionale Makromoleküle:

3) Die Resitform

Das Resit ist nicht mehr reaktionsfähig. Die Eigenschaften eines solchen Stoffes schwanken in weiten Grenzen (MAIER 61):

- 1) spielt die Art der Kondensation eine Rolle
- 2) variiert das Molverhältnis Phenol: Formaldehyd
- 3) kann die Funktionalität des Phenols erschöpft sein oder nicht
- 4) spielen auch die substituierten Radikale am Phenolkern eine Rolle.

Aus Ersparnisgründen wird das reine Resit (Edelkunstharz) nur selten verwendet. Meist wird das Resol in gelöstem oder geschmolzenem Zustand mit der doppelten Menge eines Füllstoffes gemischt (Holzmehl, Textilfasern, Asbest unf.) Ausserdem werden Farbstoffe und Pigmente zugesetzt und endlich Materialien wie Hexamethylentetramin oder Metalloxyde, welche zur Beschleunigung der nachfolgenden Härtung dienen. Das Gemisch wird unter hohen Temperaturen verknetet bis ein Zustand erreicht ist, in dem es unter hohem Druck und sehr hohen Temperaturen in die

gewünschten Formen gepreßt und dadurch in den Resitzzustand übergeführt wird. Die Resitform wird entweder in fertiggegosse-
nen Blöcken zur Weiterverarbeitung auf den Markt gebracht oder
aber in Pulverform, welche im Gießverfahren verarbeitet wird.

Hautschädigende Eigenschaften der Grundstoffe.

PHENOL.

Es wirkt örtlich ätzend, da es das Eiweiß der Haut koaguliert.
Verdünt erzeugt es ein Ekzem. Nach SCHWARTZ (118) ist es in
20% der bei der Phenolformaldehydharz-Herstellung beobachteten
Hautleiden schuld.

FORMALDEHYD.

In starker Konzentration koaguliert er das Eiweiß der Haut und
erzeugt Nekrose. Lange Berührung mit schwächeren Konzentratio-
nen bringt ekzematöse Veränderungen hervor mit Bläschen, Rha-
gaden und Geschwüren. Die Nägel werden verfärbt, weich und ne-
krotisch, es kommt zu Vereiterung der Nagelmatrix. Ferner reizt
er die Schleimhäute der Augen, der Nase und des Respirationstrak-
tes. Diese Erscheinungen sind oft vor den Hauterscheinungen zu
beobachten. Man nimmt an, daß der Formaldehyd auf der Haut in
Ameisensäure übergeht. Diese selbst ist ein starker Reizstoff:
in konzentrierter Form erzeugt sie eine bullöse Dermatitis, die
selbst nach Entfernung der Noxe zu Ausbreitung neigt.

Vom klinischen Standpunkt unterscheidet man 3 Formen von Form-
aldehydschäden (41):

- a) die akute Dermatitis mit Befall von Gesicht, Händen,
Armen, Beinen und Genitalien
- b) das Ekzem der Handrücken und Unterarme; an den Handflä-
chen findet man dabei mitunter tylootische Veränderungen,
Hyperhydrosis und weiterhin Brüchigkeit der Fingernägel.
- c) Kombinationen beider Formen

HARRIS (41) bezweifelt die Verlässlichkeit des Lappchentests für die Feststellung einer Sensibilisierung gegenüber Formaldehyd, da es sich seiner Meinung nach um eine toxische Reaktion handeln würde. Zweifellos wirkt aber der Formaldehyd auch sensibilisierend (BERNSTEIN 4). So sah SCHWARTZ (115) einen Mann, der nach längerem Kontakt eine positive Lappchenprobe noch bei einer Konzentration von 1 : 8 Mill. aufwies.

Durch Formaldehyddämpfe entsteht oft eine Dermatitis der unbedeckten Haut, hauptsächlich im Gesicht, besonders um die Augen, am Nacken und an Händen und Unterarmen. Die Sensibilisierungszeit beträgt meist 2 - 4 Wochen (75). Die Erscheinungen zeichnen sich durch besonders starken Juckreiz, lange Krankheitsdauer und Rezidivneigung aus (39).

Auch Urticaria nach Formaldehydeinwirkung ist keine Seltenheit. Als zulässige Arbeitsplatzkonzentration gilt 5 - 10ppm; bei Konzentrationen von 20 - 30ppm kommt es bereits zu den oben beschriebenen Reizerscheinungen an den Konjunktiven und am Respirationstraktus.

BESCHLEUNIGER, AKTIVATOREN und ANTIOXYDANTIEN

Die Untersuchungen von MALLETT (62) zeigen, daß es sich bei diesen Stoffen meist um hochtoxische Materialien handelt. Die chemische Zusammensetzung ist in der Regel Fabrikgeheimnis und daher unbekannt.

<u>Beschleuniger</u>	LD ₅₀ mg/kg	Giftigkeit	Vergiftungserscheinung.
"Pip-Pip"	0,25	hochgiftig	Krämpfe
"Isocyclex"	0,25	hochgiftig	hämolytische Anämie
"El To"	6,0	ungiftig	keine
"Thiopententex"	1,20	mäßig giftig	hämolytische Anämie

<u>Aktivatoren</u>	LD ₅₀ mg/kg	Giftigkeit	Vergiftungserscheinungen
Cyclohexylamin-ammoniumstereat	0,2	hochgiftig	schwerer Schock
Cyclohexylamin-ammoniumformiat	0,58	hochgiftig	schwerer Schock

Antioxydation

Diamylphenol	0,62	hochgiftig	Lungenblutungen
"Jonal"	8,0	ungiftig	keine
"Efed"	0,25	hochgiftig	Krämpfe

Hautschädigungen:

die Hautwirkung sämtlicher Verbindungen ist als mild zu bezeichnen. Eine Ausnahme bildet Hexamethylentetramin, das oft die Ursache von Dermatitis und Ekzemen ist. Es soll, wie der Formaldehyd, auf der Haut in Ameisensäure übergehen, die dann die eigentliche Noxe darstellt (SIMONDS 135)

NATRIUMBIKARBONAT

Es wird zur Trennung einzelner Kunstharzplatten oder -folien zwischen diese gestreut. Darauf entwickelt sich das Gas CO₂, das trennend wirkt. Das dabei anfallende Natriumkarbonat kann je nach Konzentration und Einwirkungsdauer zu Geschwürsbildungen oder zu Ekzem führen.

TECHNISCHE LÖSUNGSMITTEL

Sie sind mit wenigen Ausnahmen primär hautreizende Stoffe. Auch das Vergällungsmittel Pyridin kann hautschädigend wirken. Näheres im Abschnitt F Absatz 3.

Hautschäden, die bei der Herstellung auftreten.

Bei den kurz aufgezeigten Arbeitsprozessen geht Formaldehyd in Dampfform in die Luft über. Besonders stark ist die Konzentra-

tion in der Umgebung der Formmaschinen. Die Former leiden sehr häufig an einer Dermatitis der ungeschützten Hautstellen (siehe Seite 16). SPITZER (137) sah bereits im Jahre 1924 70 solcher Fälle. Die Häufigkeit der Hauterscheinungen steht in direkter Beziehung zu dem Staubgehalt der Luft bzw. dem Anteil von Formaldehyd und Hexamethylentetramin, das der Staub enthält (113). Der Staub entsteht durch Zermahlen der zwischen den einzelnen Arbeitsgängen erstarrten Halbfabrikate.

Auch beim Gießprozess treten Schädigungen auf. Unter Gießharzen versteht man sich beim gelinden Erwärmen verflüssigende Harze, die in Formen gegossen werden und darin durch chemische Vorgänge zu festen Stoffen aushärten. Sie werden auch in der Elektroindustrie zum "Vergießen" von Kondensatoren oder ähnlichen Zwecken verwendet. (Heute werden in der Regel nur Epoxydharze verwendet). FIRILÄ (89), der 37 Erkrankte aus einer Belegschaft von 130 Mann untersuchte, gibt die Sensibilisierungsdauer mit 2 Wochen an. Er fand aufgrund seiner Untersuchungen die Noxen Formaldehyd, Kresol, Phenol und Furfurol. Auch MACHARACEK (60) beschuldigt den engen Kontakt mit den Rohstoffen Phenol, Formaldehyd und Hexamethylentetramin. Er beschreibt 5 Fälle von papulo-erythematösem Exanthem bei Arbeitern, die mit Gießen von Bakelitgegenständen beschäftigt waren. Von 22 Arbeitern gleicher Tätigkeit reagierten 9 auf keine Tests, 13 auf Einzelproben mit den oben erwähnten Stoffen positiv.

Das Öl des Ölbadess kann aus dem Harz Phenol und Formaldehyd herauslösen und man findet, wenn das Bad nicht gereinigt wird, eine Anreicherung dieser Stoffe bis zu 2%. Die Arbeiter, die mit dem Öl hantieren, leiden an Ölekne und Follikulitis an Armen, Oberschenkeln und Beinen, kompliziert durch die, von Phenol und Formaldehyd ausgelöste Dermatitis.

Auch die alkalischen Seifenpulverlösungen, die zum Abwaschen des Öls von den Formen verwendet werden, können zu Hautreizungen und nachfolgender Dermatitis führen. In einzelnen Fabriken wird das Öl auch noch mit Natronlauge behandelt, um das im Öl enthaltene Phenol zu neutralisieren. Wenn dieser Arbeitsgang nicht sehr sorgfältig durchgeführt wird, kann eine Dermatitis durch diese alkalischen Lösungen erzeugt werden. Sie weist ein diffuses Erythem auf, in dem die Papeln und Pusteln der Ölakne eingestreut sind. Wenn die Kleidungsstücke mit den hautreizenden Stoffen stark in Berührung kommen, findet sich die Dermatitis auch an den bedeckten Körperstellen, hauptsächlich dort, wo Reibung besteht. (Hüftgegend, Leistengegend, Fußrücken, Nacken usw.) Oft begünstigen physikalische Faktoren, wie Aufrauhung der Haut, die Manifestation der Erkrankung. Um die angedeutete Rolle der Kleidungsstücke bei der Verschleppung der Reizstoffe auszuschalten, wird von der gewerblichen Aufsichtsbehörde ein mindestens wöchentlicher Wechsel der Arbeitskleidung empfohlen. Um diesen Wechsel kontrollieren zu können, sollen die Arbeitskleider in verschiedenen Farben gehalten sein.

In der Regel sind demnach die auftretenden Hautschäden durch die Grundstoffe oder Hilfsstoffe verursacht. Wo das Harz selbst auslösend wirkt (91), muß man wohl annehmen, daß durch die Kondensation ein neues Allergen entstanden ist (15, 47). Man wollte anfangs diese Fälle dadurch erklären, daß in dem Kunstharz noch "nicht abgebundenes" Formaldehyd enthalten sei. GAUL (33) zeigte jedoch an formalin-allergischen Kranken, daß meist nicht mehr genügend reaktionsfähiger Formaldehyd und Phenol in den Harzen enthalten ist, oft aber noch Hexamethylentetramin.

Hautschäden, die beim Gebrauch auftreten.

Schäden durch die Resol- und Resitolforn des Kunstharzes:

es handelt sich um halbfertige Kondensate, die viel weniger hoch kondensiert sind als das Endprodukt, die Resitform.

L e i m e :

folgende Kunstharze können entweder für sich allein oder in Kombination miteinander oder mit Naturharzen verwendet werden: Phenolformaldehydharz, Harnstoff-formaldehydharz, Dicyanodisimidharz, Alkydharz, Celluloseharz, Methylesterharz, Polyvinylesterharz, Cumaronharz. Oft werden bei der Fabrikation Katalysatoren verwendet. So kann z.B. Phenolformaldehydharz noch enthalten: Kresol, Naphthol, Katechol, Resorcin, Xylen, Salicylsäure, Butaryl, Benzaldehyd, Acetaldehyd, Paraldehyd. Harnstoff-formaldehydharz kann noch enthalten: Schwefelharnstoff, Furfurol, Acrolein, Alkydharze, Ketonharze, Phenolharze; diese Stoffe können zum Teil noch chloriert sein.

Harzleime werden verwendet in der Schicht- und Sperrholzfabrikation, Asbest- und Faserglasherstellung. Sie kommen in Puder- und Pastenform in den Handel und werden als Kalt- oder Heißleime verwendet.

Hautschäden: komplett polymerisierte Harze können selten als Bindemittel verwendet werden. Bei den zur Verwendung kommenden "Oligomeren" ist die Funktionalität der Grundmoleküle noch gewährt, da sich noch keine Makromoleküle gebildet haben. Man sieht demnach relativ häufig Hautleiden: schon 1924 beschrieb GALEWSKI (32) die dabei auftretenden Dermatitis und Ekzeme. In einer Schichtholzfabrik erkrankten innerhalb der ersten 6 Monate 600 Arbeiter aus einer Belegschaft von 800 Mann (116). Die Dermatitis begann bei einem Teil der Fälle bereits am 3. Tag - entsprechend einer primären Reizung - bei den andern

Fällen erst nach Exposition von mehreren Wochen. Bei den letzteren handelt es sich um allergische Dermatitis, bewiesen durch die Tatsache, daß diese Kranken viel schneller auf entsprechende Lappchentests reagieren als Kontrollpersonen. Die Formaldehyd-komponente soll in 4/5 aller Fälle die entscheidende Noxe sein. Meist sind also die Harzkomponenten verantwortlich. Gelegentlich sieht man Schäden durch andere in den Leimen enthaltene Stoffe: so beschreibt MACHARACEK (59) 5 Fälle von Kontaktekzem, verursacht durch p-Toluensäure.

L a c k e :

es werden heute selten Phenolformaldehydharze für Lacke verwendet.

Hautschäden: BLUMENTHAL (5) sah durch "Bakelit"lack bedingte Ekzeme, wobei Phenol verantwortlich zu machen war.

SCHWARTZ (123) beschreibt eine "Konservenvergiftung", die sich in einer Dermatitis in den Ellenbeugen und unter den Achseln äußerte. Er fand die Erkrankung nur in Fabriken, die mit Kunstharz überzogene Dosen verwendeten.

WEBER (149) sah Handekzeme bei Zimmerleuten, die mit Nägeln arbeiteten, die einen Kunstharzüberzug hatten. Solche Nägel werden in Amerika wegen ihrer guten Haftfähigkeit gern gebraucht. Während des Krieges wurden in den Vereinigten Staaten Haarlackpräparate auf den Markt gebracht. Da keine Hautverträglichkeitsprüfungen stattfanden, kam es zu massenhaftem Auftreten von Dermatitis der Kopfhaut. Auch lichenifizierte Ekzeme der Kopfhaut durch lackierte Haarnadeln kann vorkommen. In der Flugzeugindustrie kann die verwendete Überzugsmasse sensibilisierend wirken.

Im allgemeinen sind aber die Kunstharzlacke weniger hautgefährdend als die Lacke aus natürlichen Harzen. GOLDMANN (35) testete 64 Ekzematiker auf Japan- und auf Kunstharzlack (Japan- oder Rhuslack ist der Milchsaft von *Rhus Vernicifera*). 29 rea-

gierten auf Japan-, 2 auf Kunstharzlack positiv. Von 98 Nicht-ekzematikern reagierten 12 auf Japan- und 1 auf Kunstharzlack positiv.

F i r n i s:

stellt gewöhnlich eine Lösung von Harz oder Kunstharz in einem flüchtigen Lösungsmittel dar, die, wenn sie der Luft ausgesetzt wird, einen festen Film bildet. Auch Farbe kann dabei sein. Ölfirnis enthält dazu ein trocknendes Öl, einen Trockner und einen Verdünnner. Sehr viele Kunstharze und natürliche Harze können für diesen Zweck verwendet werden.

Hautschäden: Hauptursache sind das als Verdünnner verwendete Terpentin und Petroleumdestillate, gelegentlich aber der Kunstharzanteil. So berichtet SCHWARTZ (122) von einer Baumwollmühle, wo 19 von 32 Arbeitern nach 3 tagigem bis 4 wöchigem Kontakt an Dermatitis der Hände und Unterarme erkrankten. Sie gelangten in Berührung mit gefirnissten Einsatzrahmen.

P o l i e r m i t t e l:

auch sie enthalten manchmal Kunstharze.

Hautschäden: VEDROV (146) sah in einem Möbelpolierbetrieb 40% der Belegschaft an einer akuten Dermatitis der Hände, Finger und Unterarme erkranken. Zur Verwendung gelangte ein minderwertiger Kunstschildlack (Schildlack ist veredelter Stocklack; dieser ist das Ausscheidungsprodukt der Lacklaus Tachardia Lacca). Die austrocknende Wirkung des als Lösungsmittel dienenden Alkohols erwies sich als wegbereitend für die Sensibilisierung gegen das Kunstharz kondensat (95). Auch das Vergällungsmittel Pyridin wirkt hautschädigend.

A p p r e t u r e n:

es sind Zusätze, die Textilien knitterfrei und formbeständig machen sollen. Es werden hauptsächlich Kunstharze vom Phenol-

formaldehyd-, Methylmethacrylat-, Vinyl- und Styrentyp verwendet. Hautschäden: die Mittel enthalten Emulsionen ungehärteter oder teilweise gehärteter Kunstharze, die beim Schlußprozess heiß gehärtet werden. Wenn dieser Akt nicht sorgfältig durchgeführt wird, d.h. unvollständig verläuft, hat es genügend Monomere und Oligomere, die zu Hautreizungen Anlaß geben können. Oft enthalten die Emulsionen auch alkalische Zusätze, die dann mit verantwortlich zu machen sind. SCHWARTZ (125) fand, zusammen mit anderen Untersuchern, bei einer in getrennten Gebieten aufgetretenen Dermatitis infolge von Kleidungsstücken aus diversen Stoffen als gemeinsame Ursache eine Kunstharzappretur. Oft fanden sich nur Nagelekrzeme (REIN 96). JORDAN (47) untersuchte 47 Patienten mit Dermatitis beider Füße. Die Dermatitis war hauptsächlich auf beiden Fußrücken und auf den Zehenrücken lokalisiert, bei 8 Patienten auch an beiden Oberschenkeln. Die Fußsohlen waren selten befallen; in einem Falle trat eine generalisierte Dermatitis auf. Die Erkrankung bestand durchschnittlich 4 - 8 Monate. Morphologisch war sie meist durch Erythem und Schuppung charakterisiert, selten war sie vesiculär oder bullös. Nun wurden die Patienten angewiesen, sämtliche Schuhe mitzubringen. Man legte ein Stück Innenfutter für 48 Stunden auf die Haut. Bei den meisten bestand eine Überempfindlichkeit gegen das Futter eines Paares Schuhe, bei dem Rest auf mehrere Paare. 41 der Patienten waren auch gegen das Material des Strumpfgürtels, des Hüfthalters und gegen Gummiband empfindlich. Ein großer Teil zeigte eine positive Heftpflasterprobe. In 13 weiteren Untersuchungen wurden noch ausgetestet: 4% Formaldehyd, 10% Hexamethylentetramin, Phenolformaldehyd, Anilinformaldehyd, Vinylchlorid, Polyvinylalkohol, Nitrocellulose, Butylalkohol und Trikresylphosphat. Sämtliche Tests erwiesen sich als negativ.

Da also nur eine Überempfindlichkeit gegen das "fertige" Harz vorlag, nicht aber gegen Grund- und Zusatzstoffe, stellt erstgenanntes ein Allergen dar (47)

Weiter werden Kunstharze in Holzschutzmitteln, bei der Kunstlederfabrikation und in der Glaswollindustrie verwendet.

In der optischen Industrie werden Hautschäden durch Kunstharze gesehen, wobei vermutet wird, daß sie über Photosensibilisierung entstehen würden (KOCH 51).

Schäden durch die Resitform des Kunstharzes:

durch das komplett kondensierte Endprodukt verursachte Hautschäden sind selten. Ausnahmsweise kann dies vorkommen, wenn das Kunstharz in den Hautsekreten löslich ist oder wenn die Kondensation unvollständig verlief. Auch können sich noch gelegentlich Oligomere an der Oberfläche des Gebrauchsgegenstandes finden. Manchmal ist Hexamethylentetramin nicht ganz gebunden. Als die Kunstharzindustrie noch in den Kinderschuhen steckte, kamen Hautschäden durch Fertigprodukte häufiger zur Beobachtung: ARZT (1) beschrieb im Jahre 1924 eine mit Rötung und intensivem Juckreiz verbundene Dermatitis beider Ohren bei 3 Radiomateuren, die mit Kopfhörern hantierten. Auch konnte er bei einer Versuchsperson experimentell eine solche Dermatitis auslösen. Ähnliche Beobachtungen liegen von MARCUS (65) vor. STEIN (138) führte die Dermatitis auf Steinkohlenteer und Anthracen zurück, OELZE (81) auf den Schellacküberzug der Kopfhörer. SCHÄFER (104) sah jedoch auch das Auftreten des Leidens durch Kopfhörer, bei denen der Schellacküberzug abgesprungen war. Er betont als erster die Rolle des Kunstharzes als schädigende Noxe. DUBOIS (17) sah Ekzeme verursacht durch Kolliers, Armbänder, Zigarettenspitzen und andere Gebrauchsgegenstände aus Kunstharz. Er empfiehlt, bei ungeklärtem Ekzem der Lippen, des

Halses und der Vorderarme an solche Noxen zu denken. DUREL (19) betont die Häufigkeit solcher Erscheinungen. QUIRAGO (94) beschrieb eine allergische Liddermatitis, verursacht durch Berührung mit einer aus Kunstharz gefertigten Augenwanne.

b) Casheronussformaldehydharz

Die Casheronuss, auch Elefantenlaus genannt, ist die Frucht des in tropischen Gebieten verbreiteten Acajoubaumes. Aus den Schalen wird ein Öl gewonnen, das höhere Phenole enthält. Es besteht zu 90 % aus Anacardinsäure $C_6H_3(OH)(COOH)C_{15}H_{27}$ und zu 10 % aus Cardol, das ein substituiertes Resorcin ist. Beide Stoffe sind chemisch eng verwandt mit dem Reizstoff der Giftefeu.

Hautschäden: das Öl ruft sowohl toxische als auch allergische Reaktionen der Haut hervor, ist also primärer Reizstoff und Allergen. Das daraus hergestellte Harz wird in Isoliermaterialien, in Firnis und in Leimen verarbeitet und ruft nicht mehr Hautentzündungen hervor als das Phenolformaldehydharz. (Das Harz wird bei uns nicht verwendet.)

2) Aminoplaste

a) Harnstoff-formaldehydharz

Die Harze sind geschmack- und geruchlos und werden deshalb gern als Presstoff zur Herstellung von Essgeschirren und Nahrungsmittelbehältern verwendet. Ein Handelsname ist "Pollopas". Auch als Bindemittel und als Lackgrundlage sind sie im Gebrauch ("Plastopol" und "Resamin").

Hautschäden: bezüglich der bei der Herstellung auftretenden Schäden sei auf den vorigen Abschnitt verwiesen.

Grundstoffe: Harnstoff ist ein körpereigenes Produkt und gut hautverträglich. Formalinschäden siehe vorigen Abschnitt.

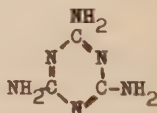
Hautschäden, die bei Gebrauch dieser Harze vorkommen, sind sel-

tener als die durch Phenolformaldehydharz bedingten. Jedoch hat die wenig kondensierte Form doch eine hautreizende Potenz. SCHWARTZ (117) sah unter 190 Arbeitern in einem Holzverarbeitenden Betrieb innerhalb zweier Jahre nur 4 Dermatitisen, die sämtlich auf die Formaldehydkomponente des Kunstharzes zurückgingen. Die Erkrankung trat zum Teil bereits nach 2 - 3 tägiger Exposition, zum Teil aber erst nach mehreren Wochen auf. Auslösende Ursache schien neben dem unmittelbaren Kontakt auch die Einatmung von Dämpfen, die bei Arbeit mit Heissleimen abgehen, zu sein. Es fanden sich öfters Reizerscheinungen des Respirationstraktes. DUBOIS (17) beschrieb ein Ekzem des Vorderarmes, ausgelöst durch ein mit "Simili" kristallen versehenes Armband. Als Noxe erwies sich Hexamethylentetramin, das gelegentlich auch im Endprodukt noch Hautreizungen machen kann. Heute ist es durch indifferentere Beschleuniger ersetzt.

b) Sulfonamidharze (siehe Abschnitt F, Absatz 1)

c) Melaminharze

Melaminharze werden für gleiche Zwecke verwendet wie Harnstoffformaldehydharze. Handelsnamen "Maprenol", "Ultrapas", "Pressol". Herstellung: Melamin = Cyanursäuretriamid wird aus Dicyandiamid gewonnen, welches seinerseits aus Kalkstickstoff entsteht. Es stellt ein weisses Pulver dar, das mit Formaldehyd oder mit Harnstoff-formaldehyd zu Melaminharz kondensiert wird.



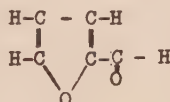
Hautschäden: von den Grundstoffen ist Kalkstickstoff und Formaldehyd sehr hautfeindlich. Von Dermatitisen und Ekzemen in Schichtholzfabriken wird berichtet. Neuerdings verwendet man Melmac-Verbände an Stelle von Gipsverbänden. (Melmac ist eine, dem Gipsverband überlegene Masse aus dem Melaminharz "Melmac 405")

gemischt mit Ammoniumchlorid). CONRAD (14) beschreibt 2 Krankheitsfälle, bei denen es nach Anlegen von Melmac-verbänden zu Dermatitis gekommen war.

3) Furanharze

Die meisten Harze haben eine dunkle Farbe, auch elfenbeinfarbig kann man durch Caseinzusatz herstellen. Gebrauchstechnisch ähneln sie den Phenoplasten.

Grundstoff ist Furfurol, das man erhält, wenn Haferstroh und Maiskolben unter Dampfdruck mit Schwefelsäure versetzt werden. Es ist eine farblose Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch.



Hautschäden: bezüglich der bei Herstellung und Gebrauch auftretenden Schäden gleichen sie den anderen Aldehydharzen. (Die Furanharze sind bei uns nicht gebräuchlich).

4) Polyester und Alkydharze

Die Polyester setzen sich zusammen aus

- 1) mehrbasischen gesättigten oder ungesättigten Karbonsäuren
- 2) ungesättigten einwertigen oder gesättigten zweiwertigen Alkoholen (Glykol, Allylalkohol usw.)
- 3) unter Umständen noch aus ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen wie z.B. Cyclohexen, Cyclopentadien usw.

In ähnlicher Weise entstehen die Alkydharze, einerseits aus den ungesättigten Fettsäuren natürlicher Öle und andererseits aus Phthalsäure, Maleinsäure, Glycerin, Äthylen- und Propylenglykol. Sie werden verwendet als Kleb- und Grundiermittel für Schichtstoffe, Heftpflaster und auch als Chemiefasern für Textilien ("Trevira"). Da Fettsäuren und Glycerin einen ölartigen Körper, Glycerin und Phthalsäure dagegen ein Harz ergeben, stellen die Alkydharze im Molekül eine Vereinigung der beiden Hauptbestandteile eines Öllackes dar. Das Produkt ist in Benzin und in ande-

ren Lösungsmitteln löslich und findet Verwendung hauptsächlich für Kraftfahrzeuglacke.

Hautschäden: die Herstellung geschieht in geschlossenen Systemen, sodaß Hautschäden selten sind. Gelegentlich werden Dermatitis und Ekzeme nach Einwirkung von Phthalsäure und Maleinsäure gesehen. Phthalsäure ist eine sensibilisierende Substanz, Maleinsäure sowohl ein primärer Reizstoff wie auch ein Allergen. Schäden können auch durch Lacklösungsmittel bedingt sein. Bei Verwendung der "halb"kondensierten Harze, z.B. in Leimen, Lacken oder Appreturen werden allergische Reaktionen gesehen. Das ausreagierte Endprodukt ist gut hautverträglich.

5) Allylharze

Sie gehören zu den neuesten Kunstharzen.

Hautschäden: Ausgangsstoff ist Allylalkohol $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Dies ist eine wasserähnliche Flüssigkeit mit niedrigem Siedepunkt. Er verdampft leicht und reizt Schleimhäute und Haut. Falls ein Tropfen Allylalkohol auf die Haut kommt, dauert es fast eine Stunde, bis sich dieses Ereignis durch Brennen bemerkbar macht. 24 Stunden später treten an der benetzten Stelle Blasen auf und es kommt zu einer heftigen Dermatitis. Allylalkohol paart sich mit Di-glycochlorformat, um das flüssige Monomer zu bilden. Bei der Herstellung von Di-glycochlorformat wird von Di-äthylenglykol und Phosgen ausgegangen, so daß auch Phosgensschäden möglich sind. Di-glycochlorformat selbst ist ein primärer Reizstoff. Das Monomer gibt noch Allylalkohol ab. Trotzdem können viele Arbeiter, die mit dem Stoff zu tun haben, ohne krank zu werden arbeiten. Das ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß sie den Kontakt möglichst einschränken und daß sie möglicherweise "abgehärtet" werden. Das fertige Harz ist inert.

Allylharze werden hauptsächlich in den Vereinigten Staaten verwendet. In Deutschland sind die chemisch ähnlichen Polyätheracetale in Gebrauch.

6) Polyurethane-Isocyanatharze

Sie sind nach dem Schema $\begin{array}{ccccccc} & \text{C} & - & \text{N} & - & \text{R} & - & \text{N} & - & \text{C} & \\ & \text{"} & & & & & & \text{"} & & & \\ & \text{O} & & & & & & \text{O} & & & \end{array}$ aufgebaut.

Grundstoffe sind Di- bzw. Polyisocyane, die mit Polyestern Polyurethane ergeben. Di- und Polyisocyane werden als Desmodure, die Polyester als Desmophene bezeichnet. Sie werden als Klebmittel ("Polystol") sowie als Lackgrundlage verwendet.

Allgemein- und Hautschäden: Desmodure haben, soweit flüchtig, hochtoxische Eigenschaften im Sinne von Reizstoffen der Schleimhäute. Es kommt zu sehr schweren Bronchitiden und Bronchopneumonien sowie in der Folgezeit zu echten asthmatischen Zuständen. Lungenödeme und Todesfälle sind beschrieben. Merkwürdigerweise schädigen sie kaum die Haut. REINL (98) sah nur einen Kranken. Es handelte sich um eine allergische Reaktion in Form eines generalisierten Ekzems. Auslösend wirkte Desmodur H, eine heute nicht mehr verwendete Substanz. GLANZ (37) sah bei der Herstellung von "Moltopren", eines Schaumstoffes auf Polyurethanbasis, einen Patienten mit folgenden Erscheinungen: es handelte sich um münzengroße, derb infiltrierte, braunrote, mit kleinen Papeln besetzte Effloreszenzen an rechter und linker Hand. Kleinere fanden sich an der Nase.

(Maximale Arbeitsplatzkonzentration ist 0,1ppm).

7) Polyamide

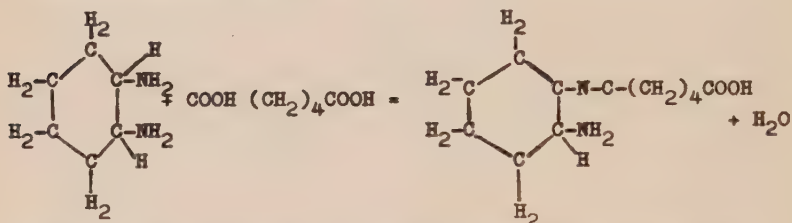
Sie werden hergestellt durch Kondensation höherer Aminosäuren nach dem Schema



Diese Aminosäuren entstehen, wenn N-haltige Verbindungen mit Säuren (z.B. Dicarbonsäuren mit Diaminen) im Hochvakuum geschmolzen und immer weiter erhitzt werden. Daraus tritt Wasser aus und die Monomeren lagern sich aneinander.

a) Nylon

Hexamethyldiamin und Adipinsäure addieren sich zu dem Salz



Hexamethyldiaminadipat, welches wieder unter Wasseraustritt kondensiert.

Hautschäden: bei der Herstellung werden gesundheitliche Schäden nicht gesehen (41). Nylon kam im Mai 1940 auf den Markt, nachdem mit dem Gewebe an 200 Personen Lappchentests ausgeführt worden waren und nachdem 1000 Personen Nylonstrümpfe probeweise trugen. Schon im gleichen Jahre beschrieb FANBURG (22) 4 Fälle von Dermatitis der Beine, die bei 3 Fällen unmittelbar nach Tragen der Strümpfe aufgetreten waren, in einem Falle eine Woche später, um dann auf den ganzen Körper überzugehen. Aufgrund seiner Untersuchungen ist FANBURG der Ansicht, daß mehr der Glanzstoff und Farbstoffe die Noxen sind als das reine Gewebe selbst. Diese Ansicht wird in vielen späteren Berichten bestätigt. (LINDMAYR 57, RUTTER 101, VIAL-WEISSENBAACH 147). FLEMING (27) testete 200 Personen und kam zum gleichen Ergebnis. Die Tests mit reinem Nylon sind gewöhnlich negativ (8). Besonders die als Farbstoffe verwendeten Azoverbindungen sind schädlich, während Anthrachinonabkömmlinge als harmlos gelten (9). Wohl aber können die physikalisch-chemischen Eigenschaften des Gewebes

das Entstehen einer Dermatitis oder eines Ekzems begünstigen (107).

Die Dermatitis befällt vor allem 3 Regionen: Zehen und Fußbrücken, Kniekehlen und Oberschenkelinnenseite. Häufig entwickelt sich daraus ein lichenifiziertes Ekzem. Oft ist es mykotisch oder mikrobiell infiziert. (87). Ganz gelegentlich entstehen aber Dermatosen durch reines Nylon. PRASSAS (93) sah bei einem 50 jährigen Patienten nach 7 tägigem Tragen von Nylonsocken eine Dermatitis. Epicutanproben waren mit weißem Nylon und appreturfreiem ungefärbtem Gewebe positiv, mit warmen, kaltem Wasser und Alkohol, in denen man das Gewebe längere Zeit eingelegt hatte, um schädigende Stoffe zu eliminieren, waren sie negativ. In solchen Einzelfällen ist vielleicht doch eine Allergenwirkung des reinen Nylons anzunehmen. Es gibt auch Beobachtungen, die an eine Resorption minimaler Mengen des Stoffes in die Blutbahn denken lassen. DUPERRAT (18) schildert einen solchen Fall, wobei er aber noch ein zufälliges Zusammentreffen oder einen Virusinfekt zur Diskussion stellt. Es handelte sich um einen Patienten, bei dem es unmittelbar nach Tragen von Nylonsocken zu einer örtlichen Dermatitis gekommen war. Gleichzeitig entwickelte sich eine Angina mit starken Schluckbeschwerden. Jeweils nachts wird der Patient unruhig, die Temperatur steigt an, der Puls klettert in die Höhe und es besteht Dyspnoe, verursacht durch ein Glottisödem. Nacht für Nacht treten diese Symptome auf. Nach intravenösen Gaben von Antihistaminika hörten die Anfälle auf und die Hauterscheinungen klangen ab.

Auch örtliche Leukodermie durch Nylongewebe ist bekannt. ZAWAHRY (154) sah 6 Fälle, bei denen es nach Tragen von Nylonuhrenbändern zuerst zu ekzematösen Veränderungen gekommen war, an die sich anschließend ein Leukoderm entwickelte. Ähnliche Beobachtungen liegen von HOFFMANN (43) vor. NOUSSITOU (80) meint, daß die-

se Vitiligo durch Monobenzyläther des Hydrochinons entstanden sein könnte, wodurch solche Erscheinungen in der Gummiindustrie häufig hervorgerufen werden.

Ob Nylonstrümpfe eine vermehrte Behaarung der Beine bewirken, ist nicht geklärt. SCHMITZ (107) ist der Meinung, daß, wenn dies zuträfe, die vermehrte Transparenz für Ultraviolettstrahlen - ein bekannter Haarwuchsfaktor - ursächlich in Frage käme.

b) Perlon

Es ist ein Kondensationsprodukt aus Caprolactam, dieses wiederum eine Verbindung des Lactamrings mit der Capronsäure.



Hautschäden: der Stoff ist nicht hautreizend. KOCH (52) testete 150 Versuchspersonen mit 10%iger Lösung von Caprolactam, 160 Versuchspersonen mit oligomeren Zwischenprodukten und sah keinerlei Hautschäden. Auch SCHULZ (110) wies durch Versuche, durchgeführt an 90 Personen sowie durch Sensibilisierungsversuche an der depilierten Meerschweinchenhaut die Unschädlichkeit des Monomers nach. Das Fertigprodukt ist nur durch verschiedene Zusätze wie Farbstoffe und Appreturen hautfeindlich. Bei 170 Hautkranken, die mit verschiedenen Perlonstoffarten getestet worden waren, traten keine Reaktionen auf (52). Bei Tests mit den Farbstoffen Perlitzol STN und Sambesischwarz, die in Vaseline inkorporiert in 5 - 10%iger Konzentration zur Anwendung kamen, traten bei 15 von 182 untersuchten Ekzematikern positive Reaktionen auf Perlitzol auf, 4 davon reagierten auch auf Sambesischwarz und einer auf Sambesischwarz allein. SCHULZ (110) fand bei 9 Patienten, die an Kontaktekzem litten, allergische Reaktionen auf Aminoazo- und Aminoanthrachinonfarbstoffe sowie auf p-Phenyldi-

amin und p-Toluyldiamin. Es ist jedoch sicher, daß die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Gewebe eine Ekzementstehung unterstützen (106). Die Gewebe sind nämlich wasserfeindlich und sehr fettfreundlich, sodaß die Capillarität nach Durchtränkung mit Hautfett gleich null werden kann und somit die Schweißabgabe völlig unterbunden wird. Daher ist tägliche Reinigung zur Entfernung dieser Fettstoffe zu fordern. Auch Chemikalien wie Resorcin-Percutol und Phenol werden aufgenommen. Allerdings erwirbt das Gewebe auch bei Kontakt mit lokal angewandten Therapeutica keine hautreizende Wirkung.

Das Perlonstrumpfexzem unterscheidet sich morphologisch und nach der bevorzugten Lokalisation nicht vom Nylonstrumpfexzem. Bei Unterwäsche kann Dermatitis oder Ekzem an den Kontaktstellen entstehen, manchmal kommt es nur zu Nagelekzemen. Gelegentlich sieht man generalisierte Erscheinungen. MÜLLER (77) beschreibt eine generalisierte urticarielle Dermatitis nach Tragen eines Perlonhüfthalters, wobei die bedeckte Hautpartie ausgespart geblieben war. Möglicherweise handelte es sich hierbei um Resorption eines Allergens.

Perlonstäubchen in Wollfett inkorporiert werden von der Haut reizlos getragen (67). Anscheinend vermag aber ihre große Oberflächenaktivität starke Reizerscheinungen hervorzurufen, wenn sie in den Organismus eingebracht werden. MASSMANN (68) sah Bilder, die ihn an Tuberculose erinnerten: es entstanden in der Bauchhöhle Fremdkörpergranulationen, die nach Wochen in käsiges Nekrosen übergingen. Sie waren mit Kalkeinlagerungen versehen und von einer derben Kapsel umschlossen. Nach Einbringen von Polyhexamethylenadipamid (Nylon) entstanden ausgedehnte Kolliquationsnekrosen, ebenfalls von einer derben Kapsel umschlossen. Untersuchungen über Reaktionen des Lungengewebes auf inhalierte

Polyamide liegen noch nicht vor.

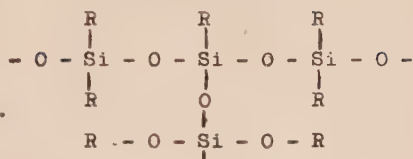
Chirurgisch verwendete Polyamidfasern werden normalerweise durch ein uniformes, zellarmes Bindegewebe umschlossen. Manchmal treten ungewöhnliche Reaktionen auf. SEYFARTH (126) fand bei 2 Appendektomierten, bei denen die tiefen Bauchdecken mit Perlonfäden genäht worden waren, nach einem Jahr derbe, steinharte und druckschmerzhaft infiltrierte, die gegen die Umgebung unverschieblich verwachsen waren. In beiden Fällen war operative Revision nötig. Es zeigte sich, daß in einem Fall das Infiltrat auf das Coecum, im zweiten Fall bis auf die Harnblase übergegangen war. Gesundheitsschäden durch eventuelle Resorption werden nicht beobachtet (30). Erhöhte Krebsgefahr oder Sarcomgefahr besteht nicht. DRUCKREY (16) hatte tierexperimentell mittels implantierter Polyäthylfolien einen alarmierenden Prozentsatz von Malignomen erzeugen können sodaß er schreibt: "dies erscheint als die eleganteste Methode, Krebs zu erzeugen." In der Praxis besonders der Zahnheilkunde und kosmetischen Chirurgie, wo Kunstharzimplantationen oft vorgenommen werden, wurden diese Ergebnisse nie bestätigt. Man ist heute sogar der Meinung, daß Implantationen zumindest bestimmter Kunstharze völlig ungefährlich sind (38). Die Beobachtungszeiten betragen in der Zahnheilkunde bereits 20 Jahre, in der Chirurgie 10 Jahre.

8) Silikone

Der wissenschaftliche Name ist Organopolysiloxane; es sind hochpolymere Stoffe aus Silicium und Sauerstoff, deren freie Valenzen durch organische Radikale wie Methyl- oder Methylphenylgruppen sowie durch Chlor abgesättigt sind. Es entstehen aus den ursprünglichen öligen Silikonem durch Zugabe von Füllstoffen fettartige, harzartige und gummiartige Produkte. Sie werden verwendet in Salben, als Schmiermittel, als Antischaum-

mittel, in feuerbeständigen
Formen, z.B., Backbrotformen,
als Lackrohstoffe, als Dich-
tungsmaterialien und ähnliches.

Aufbauschema:

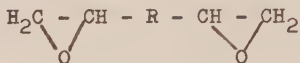


Hautschäden: bei der Synthese ist zu beachten, daß es bei Methylierung mit Chlormethyl zu Flüssigkeiten kommt, den Silanen, die Chlor abgeben und dadurch reizend auf Haut und Respirationstraktus wirken können. Chlormethyl selbst, das auch in der Kältetechnik verwendet wird, macht Dermatitis und narkotische Erscheinungen. Die Silikone zeichnen sich durch gute biologische Verträglichkeit aus und haben keine besondere Toxizität (153). Nach Einverleibung von Silikonen durch Fütterung und Einbringen unter die Haut oder durch Implantation in die Bauchhöhle traten keine spezifischen Fremdkörperreaktionen und keine toxischen Erscheinungen auf. Silikonsalben werden in der Industrie als "chemischer Handschuh" verwendet. Jedoch wird ihr Wert nicht einheitlich beurteilt: während SIBOULET (128) in einem Kunstharzbetrieb (Äthoxylinharz) die Zahl der Hautkranken eindrucksvoll zurückgehen sah, konnte MELKI (71) in einem gleichwertigen Betrieb keine Hautschuttfunktion der Silikone nachweisen. Letzterer fand auch die Epicutanproben trotz prophylaktischer Salbenanwendung bei den Erkrankten stets positiv.

9) Polyäther und Äthoxylinharze

Polyäther sind harzartige Erzeugnisse, die durch ätherbildende Reaktionen aus Aldehyden, mehrwertigen Alkoholen und Kohlenhydraten untereinander entstehen. Es sind ursprünglich Flüssigkeiten, die nach Zusatz bestimmter Stoffe und Zuführung von Wärme erhärten. Sie werden zu glasklaren Platten gegossen, die in Bezug auf Durchsichtigkeit dem echten Glas nicht nachstehen, durch

die aber Nägel getrieben werden können. Ähnlich aufgebaut sind die Äthoxylinharze. Bei ihrer Herstellung wird von Epoxydverbindungen ausgegangen, die Polyäther mit endständigen Epoxydgruppen darstellen:



Je nach der Länge der R, die jeweils zwischen 2 Epoxydgruppen liegen, können die Substanzen flüssig oder fest sein.

Anwendungsgebiete: sie sind die Hauptvertreter der Gießharze. Handelsnamen "Araldit", "Deoran", "Epon", "Epicote". Häufig werden sie in der Elektroindustrie zum "Vergießen" von Kondensatoren oder zu ähnlichen Zwecken verwendet, aber auch zur technischen Vereinigung von Werkstücken (an Stelle von Löten und Schweißen) und als Lackrohstoffe.

Hautschäden: die Harze sind sehr hautfeindlich. Erst nach endgültiger Härtung - im allgemeinen nach 48 Stunden - sind sie harmlos. Besonders in der Elektroindustrie, für deren Zwecke die flüssige Phase verwendet werden muß, sind massenhaft Hautschäden aufgetreten. Hierbei wird nämlich unmittelbar vor Gebrauch das flüssige Harz mit einem Härter (meist ein höheres Amin, oft Hexamethylentetramin) im Verhältnis 10 : 1 vermischt. Es liegt eine Statistik über 328 Arbeiter vor, den Belegschaften von mehreren Betrieben (36). 43% waren an Hautleiden erkrankt oder erkrankt gewesen. Innerhalb der einzelnen Betriebe fanden sich ganz unterschiedliche Erkrankungsziffern, was aufgrund von Werksbesichtigungen nur auf die mehr oder weniger genügenden Schutzmaßnahmen zurückgeführt werden muß. In Lackierbetrieben sah man bislang keine durch Epoxydharze verursachten Dermatosen, wohl weil diese Branche Erfahrung im Umgang mit gefährlichen Stoffen besitzt.

Klinische Erscheinungen: es entstehen nach einer beschwerdefreien Zeit von Wochen bis Monaten zunächst rote Flecken von Mün-

zengröße, die von Anfang an stark jucken. Sie sind an den Beugeseiten der Vorderarme, an den unteren Augenlidern, manchmal an Handrücken und am Hals lokalisiert. Bei 1/3 der Fälle kommt es nur zu Erythem und Ödem im Gesichtsbereich, bedingt durch Harzdämpfe. Dieses erste Stadium kann abheilen, es folgt leichte Schuppung und nach Tagen bis wenigen Wochen verschwinden die Erscheinungen wie auch der Juckreiz. Andernfalls geht die Krankheit in das zweite Stadium über: es treten rote Papelchen und Bläschen auf, die wegen des heftigen Juckreizes aufgekratzt werden. Nun liegt ein nässendes Ekzem vor, nach dessen Abheilung meist bei Wiederaufnahme der Arbeit ein Rezidiv auftritt. Ähnlich wie GRANDJEAN (36) schildern andere Autoren das Krankheitsbild: BORY (6) sah sowohl erythematöse und urticarielle Erscheinungen als auch Ekzeme. Auch PLETSCHER (90) und MALTEN (64) schließen sich der Einteilung in 2 Stadien an. WELCKER (151) dagegen betrachtet das Leiden als akutes seborrhoisches Ekzem. Bei einem Teil der Erkrankten kommt wie beschrieben nur das erste Stadium zum Ausbruch. Man versucht das durch "hardening", also Abhärtung zu erklären, was bei vielen Berufsdermatosen vorkommt. Es scheint daher zweckmäßig zu sein, Arbeiter mit Erscheinungen des ersten Stadiums weiterarbeiten zu lassen, u. diese "Abhärtung" zu erwerben. Leider geht sie nach einer Woche Karenzzeit wieder verloren.

Bei den oben beschriebenen Hautschäden kann es sich sowohl um eine primär toxische Reaktion als auch um ein allergisches Geschehen handeln. Meist ist das "halb"kondensierte Harz die Ursache, selten der Härter, da meist nur Spuren unterhalb der Meßgrenze in der Luft enthalten sind (36). Jedoch können die verwendeten Härter bei intensivem Kontakt durchaus allergische oder primär toxische Reaktionen bewirken (50). WELCKER (151) sah in einem elektrotechnischen Betrieb 14 Fälle von akuten

Dermatitiden bei jungen Frauen. Die akuten Erscheinungen erstreckten sich in allen Fällen auf das Gesicht, einige Kranke wiesen auch ekzematöse Veränderungen der Hände auf. Nur 4 reagierten positiv auf das Harz, eine auf den Härter. BORY (6) dagegen, der 14 Erkrankte aus einer Belegschaft von 28 Mann untersuchte, sah in allen Fällen positive Reaktionen auf das Harz. Man meint daher (36), daß es sich im ersten Stadium der Erkrankung um eine primär toxische Reizung handelt, im zweiten Stadium aber um ein allergisches Geschehen. Im ersten Stadium sieht man nämlich positive Reaktionen fast nur, wenn es sich um leicht sensibilisierbare Individuen handelt, bei denen auch Routinetests positiv gefunden werden.

Auch Leberschäden durch Äthoxylinharze sind beschrieben (90) Manchmal gehen die Betriebe von dem Grundstoff Äthylenoxyd aus.

$$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} = \text{C} - \text{H} \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$$
 Diese Verbindung ist sehr hautfeindlich (150). Es ist ein flüchtiger Stoff mit niedrigem Siedepunkt.

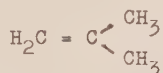
Inhalation in höherer Konzentration führt zu schweren Schädigungen der Atemwege, in niedriger Konzentration zu Übelkeit, Erbrechen und zu einer gefährlichen Abstumpfung des Geruchssinns. Der Kontakt mit der flüssigen Phase wird zunächst ebenfalls nicht bemerkt, bei längerer Berührung können so verbrennungsähnliche Bilder auftreten: man spricht von sogenannten "verzögerten" Verbrennungen, z.B. wenn Äthylenoxyd in Schuhe oder Kleider gelangt und diese nicht sofort abgelegt werden. Schwitzende Partien sind besonders gefährdet. Chronische Einwirkung geringster lokaler Reize können sich addieren und zu einer schweren bullösen Dermatitis führen.

Polyäthylenoxyd ist harmlos und wird als Salbengrundlage verwendet (150).

II POLYMERISATIONSHARZE

1) Polymere Kohlenwasserstoffe

a) Polyäthylen- und Polyisobutylenharze (Olefinharze)



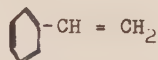
Sie bilden hochelastische und chemisch unangreifbare Stoffe, die auch gegen Wasser vollkommen unempfindlich sind. Sie stellen das bis jetzt bestbekannte Packmaterial dar, werden aber auch als Kabelisolierungen verwendet.

Hautschäden: Sie sind unschädlich und werden auch für chirurgische Zwecke verwendet (41).

Polyäthylenglykol dient als Salbengrundlage und zeichnet sich durch besonders gute Hautverträglichkeit aus (152).

b) Polystyrolharz

Grundstoff ist Styrol (Phenyläthylen).



Das Polystyrol ist ein paraffinähnliches

Polykondensat und stellt den wichtigsten Spritzkunststoff dar. Unter Zusetzung von Weichmachern werden festhaftende Grundier-, Isolier- und Überzugslacke hergestellt. Ein Handelsname für Polystyrolharz ist "Trolitol". Auch Gesichtsprothesen werden daraus gefertigt.

Hautschäden: Der Grundstoff ist ein primärer Reizstoff (PARMEGGIANI 85). Auch durch das "halb"fertige Kondensat werden Hautschäden verursacht. ZINGSHEIM (155) beschrieb eine Melanodermatitis toxica des rechten Ohres mit follikulärer Hyperkeratose, einer diffusen Pigmentierung und verhornten Comedonen. Sie wurde durch die Abdichtung eines Telefonhörers verursacht, die ein Mischpolymerisat aus Butadien, Styrol und Acrylnitril darstellte. Das ausgehärtete Polystyrol ist nicht hautreizend (67). Der bei der Herstellung verwendete Katalysator

Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumhydroxyd setzt gefährliche Verätzungen (39).

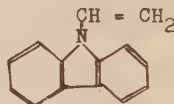
c) Cumaronharz

Es wird aus Kohlenteerdestillaten hergestellt. Die reinsten und weissesten Sorten werden beim Kaugummi verwendet.

Hautschäden: In den Betrieben werden gelegentlich durch Kohlenteer verursachte Hautschäden gesehen wie Melanosis und durch Photosensibilisierung hervorgerufene Dermatosen im Gesichtsbereich (51).

2) Stickstoffhaltige Verbindungen

Der wichtigste Vertreter ist das Polyvinylcarbazol. Seine Grundlage ist das Carbazol, welches aus Steinkohlenteer gewonnen wird und chemisch ein Dibenzopyrrol vorstellt. Es vereinigt sich mit Äthylen zum Vinylcarbazol, das durch Polymerisation zum Polyvinylcarbazol wird. Das Monomer ist ein weisses Pulver; es wird in der flüssigen Phase in der Elektroindustrie zum Tränken von Spulen, Kondensatoren und für ähnliche Zwecke verwendet. Darauf erfolgt Hitzepolymerisation.



Hautschäden: Durch monomeres Vinylcarbazol entsteht eine schwere bullöse Dermatitis; in niedriger Konzentration wirkt es sensibilisierend (GOCKELL 33). Das fertige Kunstharz, ein Handelsname ist "Luvikan", ist kaum hautreizend (34). GUNTHER (39) hält es allerdings für ekzemerregend.

Eine ähnliche, in der Medizin verwendete Substanz ist das Vinylpyrrolidin, bekannt unter dem Namen "Periston".

3) Polymere halogenierte Kohlenwasserstoffe

a) Polyvinylchlorid

Von den Chemikern kurz PVC bezeichnet ist es der wichtigste thermoplastische Kunststoff überhaupt.

Die Herstellung ist folgende: Kalk und Kohle ergeben im elektrischen Ofen Karbid, Karbid und Wasser ergibt unter Abspaltung von gelöschtem Kalk Acetylen, Acetylen und HCl in Gasform ergeben Vinylchlorid $H_2C = CHCl$. Dieses polymerisiert zu PVC nach dem Schema $H_2C - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_2 - \underset{\underset{Cl}{|}}{CH} - CH_2 -$

PVC ist ohne Zusatzstoffe so hart wie Horn. Durch Weichmacher kann es in verschiedene Härteformen bzw. Weichheitsgrade überführt werden. Das Anwendungsgebiet ist ausserordentlich gross. Es wird verwendet als Lederaustauschstoff, für Säureschutzkleidung einschliesslich Schuhe und Handschuhe, für Dichtungen, für Handtaschen, Schürzen, Vorhänge, Läufer, Matten, chemikalienfeste Schläuche, Fahrradpedale, Lacke, Klebstoffe, Linoleum, Knöpfe, Schallplatten, Folien, Tücher usw. Es wird entweder rein verwendet oder als Mischpolymerisat mit verschiedenen anderen Vinylpolymeren. Fast immer werden Weichmacher zugesetzt.

Hautschäden: Bei der Fabrikation des Stoffes werden keine Hautschäden gesehen. SCHWARTZ (114) beschrieb eine Dermatitis, die bei Appretierung und Grundierung von Geweben mit einem Mischpolymerisat von Vinylchlorid und Vinylacetat auftrat. Die Erkrankung ging auf einen Stoff zurück, der sich als Nebenprodukt aus dem für die Regeneration verwendeten Aceton gebildet hatte; es handelte sich dabei um das Diacetyl. Die seltenen Hautschäden, die im Umgang mit dem Fertigprodukt entstehen, sind stets durch Zusatzstoffe verursacht. (67). Das Fertigprodukt ist auch nur wenig toxisch: WILSON (153) verfütterte Ratten und Hunden eine Diät, die 5 % PVC enthielt. Sie wurde mehrere Monate bis Jahre vertragen. Monomeres gasförmiges Vinylchlorid bewirkte bei einer Konzentration von 32000 ppm den Tod der Ratten im Koma.

ZUSATZSTOFFE

In den thermoplastischen Kunststoffen werden meist Weichmacher eingearbeitet, um die Folien oder Platten geschmeidig zu erhalten. Ausgehärtete Kunstharze sind in der Regel mit ihnen unverträglich. Es handelt sich um nichtflüchtige Stoffe, was deshalb von Wichtigkeit ist, da diese Körper in den Endprodukten verbleiben. MALLETT (63) untersuchte im Jahre 1952 25 Derivate der Phthalsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure, höherer Fettsäuren und Nitrile, die in den Vereinigten Staaten als Weichmacher für Kunstharze verwendet werden, hinsichtlich toxischer und hautreizender Eigenschaften. Von den 25 Stoffen zeigten 5 bei Laboratoriumstieren nach intraperitonealer Injektion toxische Eigenschaften. Die Schädigungen erstreckten sich auf Leber, Nieren, blutbildende Organe und auf das Zentralnervensystem. Die übrigen 20 Substanzen wurden in Dosen von über 6 gr/kg von allen Tieren vertragen. Die hautreizende und sensibilisierende Kraft wurde an Gruppen von 15 - 30 Versuchspersonen mit Hilfe von Läppchentests untersucht. Die Konzentration lag zwischen 1 und 10%, als Lösungsmittel dienten Mineralöle und Propylenglykol. Nur 5 Stoffe zeigten keine hautreizenden und sensibilisierenden Wirkungen. 9 Substanzen wirkten am Menschen sensibilisierend, am stärksten "Paraplex G 25", "Paraplex G 40", Diäthylenglykol, Diäthylendicaprat, Methylacethylricinoleat, die bei 10 - 60% der damit behandelten Menschen eine Sensibilisierung bewirkten. Weitere Weichmacher, von denen bekannt ist, dass sie hautschädigend wirken: Trikresylphosphat, Triphenylphosphat, Dibutylsebacat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndilauratmaleat, Phenylsalicylat, Resorcin-Formaldehyd. Als besonders toxisch erwies sich der Weichmacher Tri-o-kresyl-

phosphat. (Heute wird an seiner Stelle das harmlose Diäthylphthalat verwendet.) In Amerika sind dadurch Vergiftungen geradezu epidemisch aufgetreten. Symptome der Intoxikation sind Polyneuritis und Schädigung der spinalen Nervenbahnen. Auch in Westdeutschland wurde kurz nach dem 2. Weltkrieg dieser Stoff verwendet. Er wurde in "Igelit" verarbeitet, woraus Windelhöschen für Babys, Plastiktücher, Plastikschrme, Schürzen, Schutzhandschuhe und Plastikschuhe hergestellt wurden. Man sah gelegentlich Intoxikationen: LINNER (zitiert bei MARQUARDT 66) beschreibt 2 Vergiftungen nach Tragen von "Igelit"-schürzen in der zahnärztlichen Praxis. Tri-o-kresylphosphat kann gelegentlich auch zu Hautschäden führen: HITSCHMANN (42) sah einen Patienten, bei dem sich an der Auflagestelle der Unterarme auf das Tischtuch eine scharf begrenzte akute Dermatitis entwickelt hatte. HOLTSCHMIDT (44) beschreibt einen analogen Fall: die Patientin hatte die Gewohnheit, abends beim Lesen die Unterarme auf die Tischkante aufzulegen. Auch über Dermatitis der Unterschenkel durch Tragen eines Igelitregementels wird berichtet.

Heute werden viele Nahrungsmittel in PVC - Folien verpackt. Z.B. Vollkornbrot, Käse, Obst und neuerdings auch Fleisch. Je nach den physikalisch-chemischen Begebenheiten können Weichmacher in das Nahrungsmittel übertreten. MARQUARDT (66) schildert eine solche Begebenheit: Kokosfett, das zum Braten gedient hatte, war in der Wärme geschmolzen. Dabei war es auf eine Plastikunterlage ausgelaufen, mit der der Küchenschrank ausgelegt war. Zum Gebrauch war es wieder von der Unterlage abgeschabt worden. 2 Personen erlitten durch den Genuss von damit zubereiteten Nahrungsmitteln Intoxikationen. Im Kunstharz sowie im Fett liessen sich die Komponenten Kresol und Phosphat nachweisen.

Wie unerwartet rasch ein Übergang des Weichmachers erfolgen kann, zeigt ein Versuch, bei dem phosphatfreies Kokosfett geschmolzen und in 1 mm dicker Schicht auf eine 13 auf 19 cm grosse Plastikplatte gegossen wurde (66). In Abständen wurden Teile abgekratzt, und darin mit der Molybdänblaumethode der Phosphatgehalt ermittelt und als Triphosphat berechnet:

<u>Zeit</u>	<u>Trikresylphosphatgehalt</u>
1 Stunde	0,88%
6 Stunden	1,34%
24 Stunden	1,35%
8 Tage	2,54%
11 Tage	2,71%
14 Tage	2,89%.

(Neuerdings wird Tri-o-kresylphosphat auch dem Superbenzin zugesetzt).

Die heute verwendeten Weichmacher dagegen sind weniger toxisch und werden in geringerem Prozentsatz in das verpackte Nahrungsmittel abgegeben. KASKIE (48) fand pro cm² Film zehntel bis hundertstel mg des Weichmachers 2-äthylhexyldiphenylphosphat in den verpackten Nahrungsmitteln. Auch WILSON (153) hält PVC - Folien und auch Polyäthylenfolien für Verpackungszwecke als geeignet, während er für diesen Zweck Polyvinylformaldehyd, Polyvinylacetal, Polyvinylbutyrol, Furanharze, Cumaronharze, Harnstoffformaldehydharze, Phenolformaldehydharze und Anilinformaldehydharze ablehnt.

Die neuen Weichmacher sind gut hautverträglich. HALPERN (4e) studierte die Wirksamkeit der Weichmacher 2-äthylhexyldiphenylphosphat Nr. 141 und Dioctylphthalat. Es wurden 200 Epicutanproben mit Plastikfilmen durchgeführt, bestehend aus:

- 1) 2 Teilen PVC und 1 Teil Weichmacher Nr. 141
- 2) 2 Teilen PVC und 1 Teil Weichmacher Dioctylphthalat und Titanoxyd als Pigment
- 3) 2 Teilen PVC und 1/2 Teil Dioctylphthalat und 1/2 Teil Weichmacher Nr. 141

Die Tests blieben jeweils 5 Tage lang auf der Haut und wurden nach 10 Tagen wiederholt. Sämtliche Tests erwiesen sich als negativ. Diese Weichmacher erwiesen sich demnach als weder primär toxisch noch als sensibilisierende Stoffe.

b) Polytetrafluoräthylen-Teflon

Es stellt ein neues Kunstharz dar und besteht aus Kohlenstoff-Fluorketten. Der Grundstoff ist Tetrafluoräthylen $\text{F} - \text{C} = \text{C} - \text{F}$
Seine Eigenschaften ähneln denen der Silikone. $\text{F} \quad \quad \quad \text{F}$

Allgemeinschäden: bei der Verarbeitung, z.B. beim Erhitzen über 110 Grad kann es zur Einwirkung schädlicher gasförmiger Produkte kommen, es kommt zum Bild des sogenannten "Polymerendampffiebers": nach symptomfreien Intervall treten Beklemmungserscheinungen der Brust und Temperaturanstieg auf. Auch schwere Reizerscheinungen des Respirationstraktes bis zum Bilde eines Lungenödems wurden beobachtet.

Hautschäden: Es sind bis heute keine Hautschäden beschrieben.

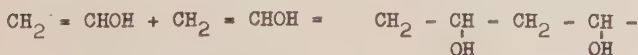
4) Polyvinyläther

Es sind Verbindungen aufgebaut nach dem Schema $\text{R} \quad \text{R}$
 $\text{R} \quad \text{C} = \text{C} - \text{O} - \text{R} -$
Ein Handelsname lautet "Igevin".

Allgemein- und Hautschäden: durch derartige Verbindungen sind Gesundheitsschäden nicht bekannt (67).

5) Polyvinylester

a) Polyvinylalkohol ist eine harte Substanz, die mit Wasser zähflüssige Lösungen gibt. Aufbauschema:



b) Polyvinylacetale

erhält man nach Umsetzungen mit Aldehyden. Handelsbezeichnungen sind "Mowilith" und "Vinnapas". Beide Stoffe werden in der Elektroindustrie, zur Folienherstellung und zur Herstellung von Sicherheitsglas verwendet.

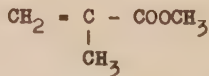
Hautschäden: wenn die Stoffe chemisch nicht ausreagiert sind, d.h. noch Monomeren enthalten, können sie Dermatitis oder Ekzeme bedingen (38). Die Hautschäden sind aber selten und meist durch Weichmacher verursacht. Eine mögliche Noxe ist auch NaHCO_3 , mit dem die einzelnen Kunststoffplatten zum Schutz beim Transport eingestaubt werden. Das daraus entstehende Na_2CO_3 kann eine Dermatitis auslösen. Gelegentlich sieht man bei Arbeitern, die mit dem Stoff in Berührung kommen, Haarbleichungen. (114).

6) Polyacryl- und Polymethacrylverbindungen

sind die wichtigsten Vertreter der Acrylharze.

Es handelt sich um polymerisierte veresterte Säuren. Sie bilden den Ausgangspunkt für eine Reihe von Körpern der verschiedensten physikalischen Eigenschaften, die vom weichen balsamartigen Harz bis zu sehr festen glasartigen Produkten führen. Die weichen Acrylharze werden in der Textilindustrie als Klebemittel verwendet. Auch in der Nagelkosmetik spielen sie eine Rolle (siehe Abschnitt F Absatz 1). In der Zahnheilkunde sind sie von grosser Bedeutung.

a) Methacrylsäuremethylester



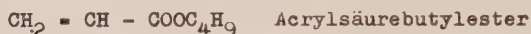
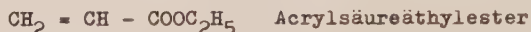
Hautschäden: das Monomer ist also sowohl ein primär toxischer Stoff, als auch ein Allergen. Heiss gebundene Materialien sind inert. In der zahnärztlichen Praxis werden für Füllungen selbstbindende Mischungen aus monomerem flüssigem Methylmethacrylat und puderförmigem Polymethylmethacrylat verwendet.

Dazu kommt ein organisches Peroxyd, meist Benzoylperoxyd, als Beschleuniger. FISHER (25) sah 4 Zahntechniker mit allergischer Kontaktdermatitis der Hände verursacht durch das Monomer, keine Empfindlichkeit bestand auf das Polymer, sowie auf heiss getrocknete Harze. MOHR (74) injizierte Methylmethacrylat Meerschweinchen intraneural; es traten akute Nervenschädigungen auf, später folgte Markscheidenzerfall, totale Nekrose und Wallersche Degeneration. Wahrscheinlich greift der Ester die ungesättigten höheren Fettsäuren der Lipide an. Selbstbindende Harze enthalten diesen Stoff immer. Im Gewebe erfolgt Autopolymerisation, die nicht polymerisierten Ester werden in das umliegende Gewebe abgegeben. Da schon ganz geringe Mengen genügen, um chemisch-toxische Erscheinungen auszulösen, bezeichnet MOHR (74) seine Verträglichkeit als schlecht. Örtlich sieht man Pulpitis, herdförmige Blutungen und Wurzelnekrose.

Gelegentlich zeigt aber auch das Polymer eine Reizwirkung auf die Haut und kann bei disponierten Personen zu Sensibilisierung führen. MORRIS (75) sah dadurch verursachte Kontaktekzeme der Hände; FINDEISEN (23) beschrieb eine Überempfindlichkeit gegen eine "Piacryl"prothese, wobei eine Sinusitis maxillaris den Focus bildete. FISHER (25) jedoch untersuchte 20 Personen, die angeblich durch Acrylprothesen Stomatitiden sich zugezogen hatten. 4 Patienten war nämlich gesagt worden, sie wären acrylallergisch aufgrund positiver Reaktionen, die man erhielt, wenn man das Gebiss für 48 Stunden auf dem Unterarm befestigte. 3 Patienten wechselten das Gebiss ohne Besserung. Keiner war empfindlich auf heiss-polymerisiertes Harz, denn FISHER (25) wies nach, dass diese als positive Acrylreaktionen angesehenen Hauttests unspezifisch gewesen sein müssen. Er führte nämlich 70 Kontrollversuche durch, bei denen alle Patienten mehr oder

weniger mit Rötung und Papelbildung an den Hauptdruckstellen reagierten. Bei 17 Personen bildeten sich sogar Blasen. Histologisch lagen sie subepithelial und zeigten keine entzündlichen Nebenerscheinungen.

b) Acrylsäureester



Hautschäden: Acrylsäureester sind gut hautverträglich.

Gewerbehygienisch wird sogar das Präparat "Nobecutan", bestehend aus einem Acrylsäureester gelöst in Äthylacetat, zur Prophylaxe von Hautschäden empfohlen. KWOCZEK (54) schlägt den Stoff als Hautschutzmittel bei Arbeiten mit Glaswollteilchen vor, gegen die Ölakne und in der galvanischen Industrie. SCHNEIDER (108) sah gute Erfolge einer Schutzwirkung gegen Waschmittel, optische Aufheller, Terpentin, Mineralöle und gegen reizende Wundsekrete. Ferner konnte er die photosensibilisierende Wirkung von Teer durch Übersprayen mit dem Mittel ausschalten.

c)

Chlorierte Acryl- und Methylacrylsäureester

Hautschäden: sie zeigen sehr starke Reizwirkung auf Haut und Schleimhäute. α -Chloracrylsäureester, dessen Polymer bei der Imprägnierung von Papier und Geweben verwendet wird, bringt, wenn es in minimalen Mengen auf die Haut kommt, in 12 - 24 Stunden eine bullöse Dermatitis hervor. Methyl- α -chloracrylat zeigt ähnliche Wirksamkeit.

d) Acrylnitril



Acrylnitril wird unter dem Namen "Ventox" als Insektenvertilgungsmittel verwendet. Es ist ferner der Ausgangsstoff für die Herstellung von Plexiglas und für die Chemiefaser "Orlon".

Allgemein- und Hautschäden: Acrylnitril ist stark toxisch. Direkter Kontakt auf der Haut führt zu Blasenbildung. Nach 20 - 45 Min. Exposition mit 16 - 100 ppm Acrylnitril traten bei Arbeitern Reizerscheinungen an den Bindehäuten sowie an anderen Schleimhäuten auf (153). Schädigungen von Leber, Nieren und blutbildendem System sind bekannt geworden. Der Wirkungsmechanismus entspricht dem der Zyanide: vielleicht wird im Organismus Blausäure abgespalten. Es kann erst bei gefährlicher Konzentration mit dem Geruchssinn wahrgenommen werden (39).

Polyacrylnitril wird von der Haut gut vertragen. MASSMANN (67) incorporierte es in Staubform 10%ig in Wollfett. Es wurde für 28 Tage 4 Kaninchen auf jeweils 1 Ohr geschmiert, das andere Ohr wurde zur Kontrolle mit Salbengrundlage versehen. Es fanden sich nach dieser Zeit keinerlei Veränderungen. Gelegentlich enthalten jedoch Polyacrylharze noch Spuren von monomeren Acrylnitril: so berichtet BAUER (2) über einen 48-jährigen Arzt, bei dem nach Anlegen eines Plexiglasuhrbandes eine bullöse Dermatitis aufgetreten war. Der durch das Uhrgehäuse bedeckte Hautbezirk blieb ausgespart. Als die Uhr auf dem anderen Arm getragen wurde, entwickelte sich in wenigen Stunden das gleiche Bild. Einen analogen Fall schildert MERCADAL-PEYR (72).

III MODIFIZIERTE NATURSTOFFE

1) Eiweisskunststoffe

Sie werden aus der Milch gewonnen durch wochenlanges Härten des gereinigten Caseins mit Formaldehyd. Die wichtigsten Vertreter sind "Galalith" und "Kunsthorn" (künstlicher Bernstein). Heute sind sie durch echte Kunstharze verdrängt.

Hautschäden: die ersten Berichte von Hautschäden aus dem gesamten Kunstharzsektor stammen aus Betrieben die Kunsthorn herstellten: Schon 1921 stellte SACHS (102) einen Patienten mit einer akuten Dermatitis des Gesichtes vor, die durch Formaldehyddämpfe entstanden war. PERUTZ (88) beschrieb kurz darauf einen gleichartigen Fall. 1924 sah SPITZER (137) bereits 70 Fälle von Formaldehydschäden in Form akuter Dermatitis des Gesichts, der Hände und der Unterarme. Die Fertigprodukte sind recht harmlos. Unter gewissen Umständen kann jedoch daraus Formaldehyd abgespalten werden: SIMON (134) berichtet von einem Orgelspieler, bei dem durch Spielen auf Galalith Tasten eine Dermatitis der Fingerendglieder auftrat. Durch den Schweiß der Hand wurde aus dem Kunstharz Formaldehyd abgespalten.

2) Celluloseester und Celluloseäther = Cellulosekunstharze

Es handelt sich um Verbindungen von Cellulose mit Säuren bzw. Alkoholen.

a) Celluloseester

Nitrocellulose

Es ist der wichtigste Vertreter dieser Gruppe. Über die Herstellung und Verwendung in der Lackindustrie siehe Abschnitt F Absatz 3. Eine gewisse Rolle spielt das "Celluloid", eine Verbindung der Nitrocellulose mit Kampfer. Dieses wird als Formmaterial, zur Herstellung von Filmen und in der Kunstlederindustrie verwendet.

Hautschäden: von Nitrocellulose sind keine Hautschäden mit Sicherheit bekannt. Durch "Celluloid" werden gelegentlich Dermatitis hervorgerufen. So schildert UHLMANN (145) 2 Fälle von "Gummikragen-Dermatitis", bei denen sich die Tests mit Einzelbestandteilen negativ, die Intracutanproben mit Extrakten aus dem Kragen als positiv erwiesen.

Wenn die entstandenen Harze zu Hautreizungen führen, sind meistens Weichmacher und Farbstoffe die Ursache. SUTTON (142) beschreibt einen Patienten, bei dem nach 1/2 stündigem Tragen einer neuen Brille heftiges Brennen an den Aufliegestellen des Rahmens auftrat. Die Augenlider schwellen an. Auch LAUN (56) und McCORMAC (70) sahen Fälle von Brillendermatitis. BERKOFF (3) analysiert einen solchen Fall. Er sah einen Patienten, bei dem es nach 10 tägigem Tragen einer neuen schwarzen Hornbrille zu entzündlichen Erscheinungen mit Bläschenbildung, Papeln und Krusten an Nase, Schläfen und Ohren, also an den Aufliegestellen des Rahmens gekommen war. Er fand in Epicutan-tests Cellulosenitrat als Harzgrundlage negativ, die verwendeten Weichmacher Trikresylphosphat und Triphenylphosphat ergaben eine starke, Diäthylphthalat eine schwache und Dimethylphthalat keine Reaktion.

Acetatcellulose

ist ein Vertreter der organischen Celluloseester. Sein Anwendungsgebiet ist ähnlich dem der Nitrocellulose.

Hautschäden: Es bewirkt gelegentlich Schwarzfärbung der Handteller (85).

b) Celluloseäther

Methylcellulose (Tylose) ist der wichtigste Vertreter.

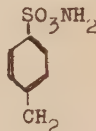
Das Endprodukt wird in der Textilindustrie als Appretur, aber auch in der Pharmazie und Kosmetik verwendet. Neben Methylcellulose gibt es auch eine ganze Reihe weiterer "Tylosen", die im wesentlichen Celluloseglykolate darstellen und technisch ähnliche Verwendungszwecke haben.

Hautschäden: Die Tylosen sind völlig unschädlich.

F) ANHANG

1) Nagelkosmetika

Nagellacke: die modernen Lacke sind Kombinationslacke. Sie enthalten ausser Nitrocellulose und Lösungsmitteln stets Kunstharze und Weichmacher. Es werden meist Sulfonamid-Formaldehydharze verwendet, die aus Sulfonamiden und Aldehyden hergestellt werden. Als Sulfonamidkomponente wird zum Beispiel p-Toluolsulfonamid verwendet. Auch Ortho-formen werden gebraucht. Die Harze stellen keine Makromoleküle dar, sondern bestehen aus Trimeren mit unveränderter Sulfonamidkomponente. Formaldehyd und Sulfonamide sensibilisieren den Organismus. Auch Vinyl- und Methacrylsäureharze können in Lacken enthalten sein. Je nach gewünschter Farbe enthalten sie auch Pigmente und Farbstoffe. Als Geruchskorrigens dienen Parfüms.



Hautschäden: der häufigste Sitz der durch Nagellacke verursachten Hauterscheinungen sind die Augalider; charakteristisch ist die scharfe Begrenzung durch den medialen Winkel des Oberlides und der fleckförmige Befall. Es handelt sich um Ekzeme oder durch Lack provozierte seborrhoische Ekzeme von bräunlicher Farbe mit wenig ödematöser Natur, die zart oberflächlich schuppen. Der Juckreiz ist stark ausgeprägt. Das Krankheitsbild geht bei längerer Dauer mit Lichenifikation und Hyperpigmentierung einher. Sitz der Veränderungen kann das eine oder beide Oberlider sein. Die Auslösung erfolgt durch Reiben mit der Dorsalseite der Finger oder mit dem Handrücken. Da dies gewöhnlich mit geschlossenem Auge geschieht, bleiben zuweilen die Unterlider frei. Bedingt durch das nervöse Auswischen kann auch der mediale Augenwinkel isoliert Sitz der Veränderung sein. Oft ahmt die befallene Stelle die Form der Fingernägel nach. Die Länge der Einwirkungszeit, die Friktion, die dünne Lage der Hornschicht an diesem

Körperteil sowie die Schweissentwicklung zur Zeit der Applikation ist für die Ausbildung von Wichtigkeit. Veränderungen am Ort der Anwendung sind meist schwächer oder fehlen ganz (26, 29, 79, 140, 141). Selten werden die Fingerendglieder sowie die Fingerstreckseiten von ekzematösen Veränderungen befallen. Angaben über Erscheinungen an der Streckseite der Zehen nach Lackieren der Zehennägel finden sich im Schrifttum nicht. Selten beobachtete Lokalisationen sind Ohrmuscheln, das Orificium nasi, Zunge, Kinn, laterale Halsteile, laterale Wangenanteile, Präauriculargegend, Nackenhaargrenze, Schulter, Arme und Ellenbogen, untere Extremitäten, Pruritus ani et vulvae, generalisierter Pruritus. SULZBERGER (140) sah eine generalisierte Dermatitis des Gesichts. Kinder erleiden durch Nagellack in der Regel keine Hautschäden. Bei älteren Frauen ist schubweises Auftreten der Effloreszenzen charakteristisch. Durch gleichzeitigen Gebrauch von resorcin- oder resorcinmonoacetathaltigen Mitteln, wie sie zur Lokaltherapie der Kopfhaut verwendet werden, wurden lackierte Nägel dunkel verfärbt. Verantwortlich ist das Pyroxyllin, ein im Nagellack enthaltenes Nitrocellulosederivat. (LOVEMANN 58).

FRIEDRICH (31) hält den aktuellen Kontakt mit den eigenen manikürten Nägeln oder mit den von zweiten Personen für notwendig, um an der Berührungsstelle Hauterscheinungen auszulösen. Es sind Fälle bekannt, wo etwa durch Beischlaf mit einer Frau, welche lackierte Fingernägel hatte, eine Dermatitis ausgelöst wurde. PARKHURST (84) berichtet über einen Krankheitsfall, wobei durch Nagellack glänzend gemachter Schmuck für eine auftretende Dermatitis verantwortlich war. SIDI (129) hält aktuellen Kontakt nicht einmal für erforderlich. Er sah nach Nagellacktesten, die am Rücken geheilter Kranker durchgeführt wurden, ein Wiederauftreten der pruriginösen und ekzematösen Hautveränderungen im

Bereich der Oberlider. Nach KEIL (49) kommt es nämlich zu einer generalisierten Überempfindlichkeit der Haut, wobei an Stellen, wo die Hornschicht nicht zu dick ist, ekzematöse Veränderungen auftreten können. Man nimmt ferner Resorption minimaler Mengen an, die dann via Blutbahn schädigend wirken können. OLIVIER (82) berichtet von einer Patientin, bei der es zu neurovegetativen und intestinalen Störungen, zu Herabsetzung der Sehfähigkeit und zu Glossitis gekommen war.

Welches ist nun in den Verbindungen der für die Sensibilisierung verantwortliche Bestandteil ?

Der grösste Teil der Autoren ist übereinstimmender Ansicht, dass die modernen Sulfonamidharze verantwortlich zu machen seien. Dies unterstützen Beobachtungen, dass nagellackempfindliche Individuen manchmal auch auf Lacke reagieren, die bei der Verarbeitung von Strohhüten, in Phantasieschmuck wie Ketten, Ohrgehänge u.A. verarbeitet werden. Diese Lacke enthalten Harze ähnlich denen, die in Nagellack verwendet werden (130). Allerdings gab es Hautschäden, bevor noch Kunstharze in der Komposition derartiger Kosmetika verwendet wurden, jedoch in viel geringerer Zahl, wie aus den Untersuchungen von SILVER (133) hervorgeht: im Jahre 1939 stellte er an über 5000 Lappchentests fest, dass die damals verwendeten Lacke nicht sensibilisieren. Auch in Verfütterungsversuchen konnte er keine besondere Toxizität nachweisen. Wie in Versuchsreihen nachgewiesen wurde, haben auch die heute verwendeten Lacke einen relativ niedrigen allergischen Index. EDELSON (20) testete 233 Personen mit 4 verschiedenen Lacksorten, darunter ein "hypoallergischer" Lack. Er erhielt nur in 10 Fällen positive Resultate. In der Praxis ist es aber so, dass unter allen kosmetischen Artikeln die Überempfindlichkeit gegen Nagellack mit 17 % der Fälle an 2. Stelle

steht hinter der Überempfindlichkeit gegen Brillantine, die 37 % der Fälle beansprucht (SIDI 132, Hôpital St. Louis, Paris). Die Bedeutung steigt noch, wenn man erfährt, dass mehr als die Hälfte der Frauen Brillantine verwenden und nur 1/4 Nagellack!

"Hypoallergischer" Lack ist ein Produkt, das kein Sulfonamid-kunstharz enthält. Hautschäden: er wird von den meisten Nagellackempfindlichen gut vertragen; bei einigen Patienten sah SIDI (131) allerdings nach monatelangem Tragen sehr heftige Hautreaktionen. Er hat den Eindruck, dass oft Sensibilisierung gegenüber einer Marke des Nagellackes oder gegen eine "base-cote" in der Folgezeit eine Sensibilisierung gegen alle Sorten nach sich zieht, selbst gegenüber solchen, die vorher reaktionslos vertragen wurden.

"Base-cote" ist eine Flüssigkeit, die auf die Nägel aufgetragen wird und die Aufgabe hat, die Haftfähigkeit des Nagellackes zu erhöhen und die Haftdauer zu verlängern. Es ist eine Art Gummilösung, bestehend aus Phenol-Formaldehydkunstharzen und synthetischem Gummi. Hautschäden: nach Anwendung der "base-cote" dominieren vornehmlich die lokalen Schäden. SULZBERGER (139) sah 12 Kranke, bei denen Nagelveränderungen in Form von Verfärbungen der Nägel bis zur Nagelablösung mit subungualer Hyperkeratose aufgetreten waren. Die Erscheinungen waren kombiniert mit einem geringgradigen Erythem und einer Abschilferung der Haut im Bereich der Fingerspitzen. FANBERG (21) stellte 2 Patienten vor, bei denen es innerhalb von 3 Tagen nach 1 bzw. 4 maligem Gebrauch zu Schmerzhaftigkeit und Schwellung der Fingerspitzen, subungualer Hyperkeratose und schliesslich zu Nagelablösungen kam. Jedoch ist die Prognose dieser Erscheinungen nach Absetzen der "base-cote" sehr günstig (REIN 97).

"Nagelprothesen" werden nach Nagelverlust oder sonstigen entstellenden Nagelveränderungen heute angewendet. In Amerika heissen sie "Patti"-Nägel. Zur Verwendung gelangen selbsttrocknende Acrylharze, die durch Polymerisationsinduktion einer Mischung von monomerem Methylmethacrylat und Polymethylmethacrylat in Puderform, einem organischem Peroxyd und einem Beschleuniger hergestellt werden. Die Polymerisation erfolgt auf den Nägeln bei Zimmertemperatur. Anfangs enthält die Masse noch genügend Monomere; mit zunehmendem Alter des Materials sind alle Monomere polymerisiert und die Masse ist indifferent.

Hautschäden: FISHER (24) sah 4 Patienten, bei denen es zu Paronychien, Schwellung, Schmerzhaftigkeit und Bläschenbildung an den Fingerendgliedern sowie zur Ablösung des distalen Nagelendes gekommen war. Bei 3 Patienten waren die Erscheinungen erst nach längerer Zeit als nach 1 Monat aufgetreten, in 1 Fall nach 24 Stunden. Läppchentests mit Monomeren waren positiv, mit dem polymeren Harz negativ. Auch bei Personen, die berufsmässig mit dem Harz in Kontakt kommen, treten Schädigungen auf. CANIZARES (10) berichtet von einer Nagelpflegerin, bei der es 3 Wochen nach Arbeitsbeginn zu einem Kontaktekzem der linken Hand und des linken Unterarms gekommen war. Trotz Schutzmassnahmen verschlechterte sich das Bild und erst nach Aufgabe der Arbeit trat Heilung ein. Auch hier bestand eine Sensibilisierung gegenüber dem Monomer. Gelegentlich besteht auch Überempfindlichkeit gegen die polymere Methylmethacrylatverbindung. LANE (55) sah eine 44 Jahre alte Frau, bei der es nach Anwendung von Acrylmaterial zu heftigen Schmerzen in den Fingerspitzen gekommen war. 2 Tage danach trat heftiger Juckreiz an der Innenseite der Oberschenkel, am Knie und an den Augenlidern auf. Am 10. Tag waren die freien Nagelenden unregelmässig begrenzt und teilweise abgebrochen. Ausserdem fand sich Nagelablösung, Erythem der Finger-

spitzen und subunguale Hyperkeratose. Im Bereich der anfangs juckenden Körperteile fand sich ein ödematöses Erythem. Die Verfärbung der Nägel war noch nach 6 Wochen feststellbar. Die Hautreaktionen fielen gegen ein Gemisch Polymer-Monomer und gegen das Polymer allein positiv aus.

2) Heftpflasterschäden

Die Ursachen der Schäden sind vielfältig (RUSSELL 100)

- 1) traumatisch durch Abriss
- 2) Irritation durch Klebkraft
- 3) Schweißreaktion. Nach 7 - 14-tägigem Liegen lässt sich histologisch eine Verstopfung der Schweißdrüsenausführungsgänge durch Keratin nachweisen (86).
- 4) Ekzematöse Reaktion durch den in den Pflastern enthaltenen Stoffen, die sich in Erythem, Ödem und Bläschenbildung äussert.
- 5) Reaktion auf eventuell vorhandene Antiseptica.

Meist ist die Heftpflasterdermatitis ein komplexes Geschehen.

PECK (86) fand sämtliche Tests auf Einzelbestandteile negativ.

Unter diesen Bestandteilen finden wir auch die Kunstharze.

Was für Kunstharze verwendet werden, wird gewöhnlich von den

Fabriken nicht bekannt-gegeben. SHELDON (127) hält sie für ursächlich an auftretenden ekzematösen Veränderungen beteiligt.

SCHEFFLER (105) wies dagegen nach, dass gerade die Pflaster am reizlosesten vertragen werden, bei denen Kautschuk und Naturrohstoffe durch Kunstharze ersetzt sind.

3) Autolacke

Folgende Kunstharze kommen heute als Lackgrundlage infrage:

- 1) Phenolformaldehydharze, "Durophene", enthaltend die Resolform des Kunstharzes
- 2) Modifizierte Phenolharze, die neben Resolen noch Naturharze

und fette Öle enthalten, letztere wegen der dadurch bedingten Zähigkeit. Handelsname "Albertole".

- 3) Harnstoffharze "Plastopole"
- 4) Melaminharze
- 5) Alkydharze
- 6) Maleinatharze, den letzteren sehr ähnlich, haben aber statt Phthalsäure einen Komplex aus Abietinsäure - Maleinsäure.
- 7) Vinylharze
- 8) Epoxydharze "Araldit"
- 9) Silikone
- 10) Celluloseharze

Celluloseharze sind die am meisten verwendete Lackgrundlage der auf der Welt verwendeten Autolacke. Man benützt hauptsächlich Nitrocelluloseharze, weniger Acetylcellulose und den Mischester Zelluloseacetobutyrat.

Nitrocellulose: wird schon lange hergestellt. Früher wurde sie als Sprengstoff viel verwendet, da sie hochexplosibel ist. Eine technische Erzeugung in hinreichend niedriger Viskosität, wie sie für die Lackindustrie notwendig ist, ist aber erst im 2. Jahrzehnt unseres Jahrhunderts geglückt. Herstellung: sie wird hergestellt durch Behandlung von Baumwollabfällen, Linters oder von Holzzellstoff mit Salpeter- und Schwefelsäure, wobei die letztere nicht in Reaktion tritt, wohl aber die Reaktion der Salpetersäure beschleunigt. Durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Cellulose werden die 3 OH-Gruppen in jedem Glukose-rest des grossen Cellulosemoleküls mit Salpetersäure verestert. Die Reaktionen finden in grossen Zentrifugen statt, aus denen die überschüssige Säure nach Beendigung der Reaktion ausfliesst. Die zurückgebliebene Nitrocellulose wird wiederholt mit Wasser ausgekocht, um die darin enthaltenen Säurespuren zu entfernen.

Nitrocelluloselacke haben einen seidenen Glanz, können geschliffen und wieder poliert werden. Kunstharzlacke haben einen harten emailartigen Schimmer, der Glanz liegt nur in den obersten Schichten, sie können daher weder geschliffen noch poliert werden. Um die Eigenschaften dieser beiden Lackgrundlagen zu vereinigen werden heute keine reinen Nitrolacke in der Auto-industrie mehr verwendet, sondern stets Kunstharze in der 1/2 bis 2-fachen Menge der trockenen Nitrocellulose zugegeben. Die Nitrocellulose spielt nunmehr eine Rolle als beschleunigender Zusatz.

Man unterscheidet durchsichtige Lacke, die pigmentfrei sind von Emaillacken, bei denen eine feine Verteilung des Pigments durch Walzenmühlen, Kugelmühlen und Knetmaschinen stattfindet. Sie werden meist mit Spritzpistolen im Warmspritzverfahren aufgetragen, bei manchen Teilen auch mittels des Tauchverfahrens. Die aufgetragenen Lacke lässt man entweder lufttrocknen, wobei sie durch Verdunsten des Lösungsmittels (Nitro- oder Nitro-kombinationslackfarben) oder durch Sauerstoffaufnahme (Alkyd-kunstharzlackfarben) fest werden, oder man härtet sie mittels Einwirkung von Hitze (Alkyd-, Harnstoff- und Melaminharze). Die heute gebräuchliche Methode der Trocknung bei Temperaturen über 90 - 100 Grad heisst "Einbrennen". Zur Erzeugung der hohen Temperaturen gebraucht man meist Infrarotstrahlen. Diese Methode hat sich sehr bewährt, da es dadurch zu einer porenarmen obersten Filmschicht kommt, die die Abdunstung der Weichmacher verhindert oder einschränkt und so den Lack zäh-elastisch hält. Auch werden die Umsetzungen der einzelnen Bestandteile miteinander erheblich beschleunigt: so entspricht 1 Stunde Trocknung bei 180 Grad ungefähr 7 Jahren Trocknung bei Normaltemperatur. Anschliessend soll die Analyse eines Nitrolackes zeigen, welche Stoffe man beim evtl. Auftreten von Hautschäden zu berücksichtigen hat:

- 21 Teile Nitrocellulose
- 10 - 40 Teile Kunstharz
- 18 Teile Farbpulver
- 20 Teile Butylacetat und
- 6 Teile Äthylacetat als Hauptlösungsmittel
- 9 Teile Butylalkohol als Verdünnungsmittel
- 25 Teile Toluol als Harzlösungsmittel.
- 14 Teile Weichmacher

Hautschäden:

Nitrocellulose: ist selbst unschädlich (POPPER 92). Durch Nitrocellulose allein sind bis jetzt keinerlei Hautschäden mit Sicherheit aufgetreten.

Kunstharze: siehe vorangehende Kapitel.

Farbpulver: Es werden meistens Kohlenteerfarben und gelegentlich Mineralfarben verwendet. Es können Teerschäden und Ekzeme vorkommen, was Dank der guten Schutzmassnahmen aber selten ist. So untersuchte SCHWARTZ (121) 350 Arbeiter, die in ständigem Umgang mit Chromfarben waren. Er sah nicht ein einziges Hautleiden.

Lösungsmittel: es gibt 2 Formen:

1. Aktive Lösungsmittel
2. Verdünnungsmittel = Verschnittmittel, die nur über latente Lösekraft verfügen, d.h. nur bei Anwesenheit des aktiven Lösungsmittels. Meist werden 55 % niedrigsiedende, 40 % mittelhochsiedende und 5 % hochsiedende Stoffe verwendet. Man braucht auch 2-Typen-Lösungsmittel, die Kunstharze und Nitrocellulose lösen können. Es sind mit wenigen Ausnahmen primär hautreizende Stoffe. Geordnet nach der Stärke der Hautwirksamkeit handelt es sich um Schwefelkohlenstoff mit der stärksten Wirkung, gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, deren Hauptwirksamkeit bei C_7 liegt, Alkylene, Olefine, Cycloparaffine, aromatische Kohlenwasserstoffe,

Halogenkohlenwasserstoffe, Äther, Alkohole, Ester und Ketone. Die beiden letztgenannten Stoffe sind allerdings nicht mehr als hauttoxisch anzusprechen. Es scheint, dass in den meisten Fällen bei chronischem Kontakt mit Lösungsmitteln zunächst eine Abnützungsdermatose auftritt und im Gefolge derselben eine Sensibilisierung meist polyvalenter Art gegen eine bestimmte Gruppe von Lösungsmitteln oder auch gegen die mit diesem Lösungsmittel bereiteten Stoffe, also z.B. Kunstharze. Dass Arbeiter bereits nach kurzer Zeit erkranken kommt vor, ist aber nicht die Regel. Die Theorie der Entfettung wird von verschiedenen Autoren abgelehnt, da hervorragende Fettlöser wie Ketone und Ester so gut wie hautindifferent sein sollen (FLURY 28). SCHNEIDER (109) misst der Entfernung des hydrophile Anteils des Fettmantels, des sogenannten X-Körpers JAKOBIS (46) besondere Bedeutung bei, da die entfettende Haut im allgemeinen auch trocken und rissig ist. KOEHLER (53) dagegen spricht neben der Entfettung auch der durch die Lösungsmittel vielfach gesteigerten Schweissabsonderung eine pathogene Rolle zu, da die nebeneinander sich abspielenden Entfettungs- und Quellungsvorgänge zu Hautveränderungen führen, welche den Zutritt anderer hautreizender Stoffe in die tieferen Epidermisschichten erleichtern und zu Sensibilisierung und Ekzemen Anlass geben. Deshalb wird bei einzelnen Lösungsmitteln neben der Abnützungs-komponente immer wieder eine sensibilisierende Eigenschaft angenommen. Man wird also neben den entfettenden immer auch sensibilisierende Eigenschaften zu berücksichtigen haben, sodass sich in der Praxis ein buntes Bild von Abnützungsdermatose und Überempfindlichkeitsekzem zeigen wird (ROUSSET 99).

Klinisches Bild: aus den oben erwähnten Gründen kann es sehr bunt sein und nacheinander oder nebeneinander die Symptome einer einfachen Dermatitis, einer Akne, oder akneiformen Dermatitis

oder einer Follikulitis mit deutlicher Hyperkeratose zeigen. Nach erfolgter Sensibilisierung treten die Bilder des echten Ekzems auf. Das lässt sich besonders gut bei Hautschäden der Spritzlackierer beobachten: die hochgradige Entfettung der Lösungsmittel führt zunächst zu Fissuren und Rhagaden an Händen und Unterarmen, darauf kommt es durch die in den Lacken enthaltenen chemischen Stoffe, besonders durch Kunstharze zu einer raschen Sensibilisierung und nachfolgendem Ekzem. Mechanische Reizungen führen zu Lokalisierung des Ekzems an bestimmten Prädispositionsstellen, was als Berufsstigma gewertet werden kann, z.B. zu dem papulo-vesikulösem Ekzem zwischen Daumen und Zeigefinger der rechten Hand, d.h. derjenigen Stelle, wo der Kontakt mit der Spritzpistole besonders eng und anhaltend ist. Daneben werden bei diesen Arbeitern auch akute, nässende und zu Krustenbildung neigende Dermatitisen gesehen, die sich sehr rasch über Hände und Arme ausbreiten und meist den flüchtigen Dämpfen der Lösungsmittel zuzuschreiben sind. Ausser diesen Hautschäden stehen nach den gewerblichen Erfahrungen Reizerscheinungen der Schleimhäute, Magenstörungen, Reizerscheinungen des Blutbildes und nervöse Störungen im Vordergrund. Dank vielfältiger Schutzmassnahmen sieht man allerdings heute schwere Schäden selten (92). Als Verdünnungsmittel werden verwendet: Benzol und seine Homologe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone und Ester. Die beiden erstgenannten Gruppen sind am gefährlichsten. Benzol enthält meist noch eine Reihe von Beimengungen, z.B. andere flüchtige Kohlenwasserstoffe, Toluol, Schwefelkohlenstoff o.ä. Diese Stoffe erzeugen mit Vorliebe chronische Dermatitis der Fingerspitzen mit Schrumpfung und Ablösung der Epidermis und tiefen Rhagaden, ein Zustand, der sehr schmerzhaft ist. Dieses Bild wird auf eine toxische Ischämie der Fingerspitzen zurückgeführt (145). Die allgemeine Untersuchung hat vor allem den

leuko- und thrombopoetischen Apparat zu berücksichtigen;
auch auf die Verdauungsorgane und auf die Leber ist das Augen-
merk zu richten (subklinisches Lebersyndrom VOIT 148).
Falls chlorierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden kann evtl.
auch eine Sensibilisierung der Haut durch Einatmung erfolgen.

Weichmacher: Von den Weichmachern, die in den Lacken verwendet
werden, liegen keine Berichte über Hautschäden vor (120),
obwohl sie Allgemeinvergiftungen verursachen können.

Z u s a m m e n f a s s u n g

=====

Es wurde kurz Chemie, Herstellung und Verwendung der wichtigsten Kunstharze aufgezeigt und jeweils im Anschluss daran die durch die einzelnen Kunstharze hervorgerufenen Hautkrankheiten besprochen. Eigene Abschnitte wurden den kunstharzhaltigen Nagelkosmetica und den Autolackkunstharzen gewidmet.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) ARZT, L. Dermatitis bei Radiomateuren
Wien. klin. Wschr. 21, 530, 1924
- (2) BAUER, W.W. Delayed appearance of reactions to
elastiglass wrist watch-strap
J.A.M.A. 116, 404, 1941
- (3) BERKOFF, H.S. Contact dermatitis from "horn-rimmed"
spectacles.
Arch. of Derm. 38, 746-751, 1938
- (4) BERNSTEIN, F. Cutane Sensibilisierung gegen Formalin
als berufliche Erkrankung
Derm. W.schr. 2, 1683-1686, 1932
- (5) BLUMENTHAL, F. Über Gewerbeekzem durch sogenannte
Bakelitlecke
Med. Klinik 2, 1848, 1929
- (6) BORY, R. Du risque dermatologique dans les
nouvelles fabrications des certaines
matières plastiques.
Bull. Soc. franç.Dermat. 62, 102-107, 1955
- (7) BOURNE, L.B. Dermatitis da contatto con resine
epossidiche.
Med. Lav. 48, 75-83, 1957
- (8) CALNAN, C.D. La dermite du nylon.
Bull. Soc. franç. Dermat. 62,370, 1955
- (9) CALNAN, C.D. Contact dermatitis due to nylon.
Brit. med. Journ. 147, 4959, 1956
- (10) CANIZARES, O. Contact dermatitis due to the acrylic
materials used in artificial nails.
Arch. of Derm. 74, 141-143, 1956
- (11) CARRIE, C. Allergie (K.HANSEN).
815 ff., G. Thieme Verlag Stuttgart 1957
- (12) CARRIE, C. ebenda 811
- (13) CARRIE, C. ebenda 819
- (14) CONRAD, A.H. Allergie dermatitis caused by melmac
orthopedic composition.
J.A.M.A. 153, 557, 1953
- (15) DOLGOFF, E. Dermatosen durch Kunstharze
Arch. Gewerbepath. 4, 643-652, 1933
- (16) DRUCKREY, R. Cancerogene Wirkung von Polyäthylenfolien
an Ratten.
Zschr. f. Nat. for. 8, 9, 1954
- (17) DUBOIS, CH. La dermite des parures.
Ann. de Dermat. 1, 829-833, 1930
- (18) DUPPERAT, B. Dermite aux bas nylon, angine à strepto-
coques et grandes crises "allergeques"
nocturnes.
Sémaine méd. 81, 696, 1952
- (19) DUREL, P. Contribution à l'étude de la dermite des
parures
Bull. Soc. Franç. Derm. 44, 1170-1172,1937

- (20) EDELSON, E. Relative allergenicity of standard and supposedly hypoallergic nail polish Arch. of Dermat. 59, 522-525, 1949
- (21) FANBURG, S.J. Hyperkeratosis and onycholysis after use of new nail cosmetic. J.A.M.A. 137, 785-787, 1947
- (22) FANBURG, S.J. Dermatitis following the wearing of nylon stockings. J.A.M.A. 115, 354-355, 1940
- (23) FINDRISEN, D. Allergische Erscheinungen durch Prothesenmaterial Dtsch. Zahnärztl. Zschr. 12, 455-457, 1957
- (24) FISHER, A.A. Allergic sensitization of the skin and nails to acrylicplastic nails. J. Allergy 84-88, 1957
- (25) FISHER, A.A. Allergic sensitization of skin and oral mucosa to acrylic denture materials. Yearbook of Derm. and Syph. 118, 1954/55 The Yearbook Publishers.
- (26) FLEISCHHAUER, H. Durch Kosmetika beobachtete Ekzeme der Augenregion. Zschr. Hautkrh. 19, 206-210, 1955
- (27) FLEMING, L. Nylonstrumpfdermatitis. J. of Invest. Derm. 10, 281, 1948
- (28) FLURY, J. Toxikologie und Hygiene der technischen Lösungsmittel Springer-Verlag Berlin 1938
- (29) FRANCIS, E.A. Contact dermatitis due to nail polish. J.A.M.A. 116, 45-47, 1941
- (30) FREY, E.K. Beschwerden durch intraperitoneales Perlonnetz. M.M.W. 14, 548, 1958
- (31) FRIEDERICH, H.C. Über Nagelleckdermatitis. Z.schr. f. Haut und Geschkr. 14, 215, 1953
- (32) GALEWSKI, E. Hautentzündungen nach Ersatzstoffen. Klin. Woch.schr. 39, 1767-1769, 1924
- (33) GAUL, H. The condensation of phenole and formaldehyde to produce a sensitizer unrelated to the formaldehyde component. J. of Invest. Derm. 12, 315, 1949
- (34) GOCKELL, W. Vinylkarbazol als hautschädigende Noxe in der chemischen und elektrotechnischen Industrie Berufsderm. 3, 9-11, 1955
- (35) GOLDMANN, L. Patch tests with lacquers. J. Allergy 6, 579-583, 1935
- (36) GRANDJEAN, E. Berufsdermatosen durch kalthärtende Äthoxylharze Berufsderm. 5, 97-100, 1957
- (37) GRANZ, H. Gesundheitsschäden durch den Schaumstoff "Moltopren". Zbl. f. Arb. med.u.Arb.sch. 4, 42, 1954

- (38) GÜNTERT, G. Ist die Kunststoffimplantation noch zu vertreten?
J. für med. Kosm. 4, 304, 1955
- (39) GÜNTHER, O. Die Kunststoffe und ihre arbeitsmed. Bedeutung.
Zbl. f. Arb.med. u. Arb.sch. 6, 156, 1956
- (40) HALPERN, L.K. Toxicity of 2-ethylhexyldiphenylphosphat. Skin sensitization studies of Sensitizer 141.
Arch. of Ind. Hyg. 8, 284-285, 1953
- (41) HARRIS, D.K. Health problems in the manufacture and use of plastics.
Brit. J. of ind. Med. 10, 255, 1953
- (42) HITSCHMANN, O.B. Contact dermatitis due to table cloth cover.
Arch. of Dermat. 61, 679-681, 1950
- (43) HOFFMANN, E. Nylonarmband als Ursache örtlicher Leukodermie.
Ärztl. Wschr. 56, 732-734, 1956
- (44) HOLTSCHMIDT, J. Igelit-Dermatitis.
Hautarzt 3, 225, 1952
- (45) HUMPERDINCK, K. Gesundheitsschäden durch Nitrolacke.
Med. Klin. 45, 486, 1950
- (46) JAKOBI, M. Neue Erkenntnisse über die hygroskopischen Eigenschaften und die Benetzbarkeit der Keratinsubstanzen.
Koll. Zschr. 114, 2, 1949
- (47) JORDAN, J.W. Contact dermatitis due to synthetic resins in shoe linings.
Arch. of Dermat. 62, 671-680, 1950
- (48) KASKIE, C. Toxicity of 2-ethylhexyldiphenylphosphat.
Arch. of Ind. Hyg. 8, 281-283, 1955
- (49) KEIL, J. Dermatitis due to nail polish.
Arch. of Dermat. 48, 612-615, 1943
- (50) KLAUDER, V. Ursache bei 2741 Fällen von Berufsderm.
Berufsderm. 6, 78, 58
- (51) KOCH, F. Über das Vorkommen von Pechschäden in der optischen Industrie.
Berufsderm. 4, 276-279, 1956
- (52) KOCH, F. Über Hautverträglichkeit von Textil-erzeugnissen aus Polyamidfäden und -fasern.
Zschr. für Hautkr. 19, 170-175, 1955
- (53) KOEHLER, J. Arbeit und Haut.
J.A.Barth-Verlag Leipzig 1942.
- (54) KWOCZEK, J. Zur Prophylaxe und Therapie von Berufs-dermatosen mit einem neuen atmungsaktiven Kunststoff.
Zschr. für Hautkr. 21, 71-74, 1956
- (55) LANE, W.C. Sensitivity to artificial nails.
Arch. of Dermat. 74, 671, 672, 1956
- (56) LAUN, M. Brillendermatitis.
Zbl. Haut. Geschkr. 36, 530, 1931

- (57) LINDMAYR, B. Nylonstrumpferdermatitis.
Zbl. Haut. Geschkr. 85, 256, 1953
- (58) LOVEMANN, A.B. Discoloration of nails.
Arch. of Dermat. 72, 1953-1963, 1955
- (59) MACHARACEK, V. Dermatitis caused by resin glues.
Ceskoslov. Dermat. 29, 14-18, 1954
- (60) MACHARACEK, V. Dermatoses developing during the produce of goods from bakelite.
Ceskoslov. Dermat. 31, 133-140, 1956
- (61) MAIER, R. Kunstharze aus Phenol und Formaldehyd.
Chemiker Zeitung 485-488, 1950
- (62) MALLETE, F.S. Studies on the toxicity and skin effects of compounds, used in rubber and plastic industries.
I Accelerators, activators and antioxydants.
Arch. Ind. Hyg. 5, 311-317, 1952
- (63) MALLETE, F.S. II Plasticizers
Arch. Ind. Hyg. 6, 231-326, 1952
- (64) MAITEN, K.E. Ekzema caused by plastics, a problem of industrial hygiene.
Ned.T. Geneesk 101, 1957
- (65) MARCUS, H. Über Dermatitis durch Radiohörer.
Wien, klin. Wochschr. 4, 1069, 1924
- (66) MARQUARDT, P. Fremdstoffe in Lebensmitteln und ihre möglichen Gefahren.
M.M.W. 15, 583, 1958
- (67) MASSMANN, W. Tierexperimentelle Untersuchungen zur Hautverträglichkeit von Kunststoffstauben.
Berufsderm. 3, 168-170, 1955
- (68) MASSMANN, W. Durch Polyamidstäubchen hervorgerufene Gewebsreaktionen.
Zbl. f. Arb. med. u. Arb.sch. 6, 88, 1956
- (69) MASSMANN, W. Alkylhalogenverbindungen.
Arch. f. klin. u. exp. Derm. 1, 52, 1957
- (70) McCORMAC, H. Dermatitis caused by artificial tortoiseshell spectacles.
Proc. roy. Soc. Med. 24, 518, 1931
- (71) MELKI, G.R. Dermites provoquées par un complexe araldite durcisseur avec échec de la protection par les silicones.
Bull. Soc. franç. Dermat. 62, 333-335, 1955
- (72) MERCADAL-PEYR, J. L'eczéma par le plexiglass.
Arch. belges. Dermat. 5, 331, 1949.
- (73) MILLER, H.E. Dermatitis durch Nagellack.
J.A.M.A. 123, 408, 1943
- (74) MOHR, H.J. Gewebschädigungen durch Polymethylmethacrylsäureester.
V. dtsh. Ges. Path. 212-215, 1956
- (75) MORRIS, G.E. Condensation plastics.
Arch. of Ind. Hyg. 5, 37-42, 1952
- (76) MORRIS, G.E. Epoxy resins.
Arch. of Dermat. 76, 757-761, 1958
- (77) MÜLLER, E.M. Urticaria externa und urticarielle Dermatitis.
Zschr.f. Hautkrh. 1, 5, 1954

- (78) MUNKWITZ, G. Toxikologie der Lösungsmittel.
Arch. Gew. path. 8, 83, 1937
- (79) NELSON, C.T. Clinical appraisal of dermatoses due to cosmetics.
J.A.M.A. 63, 740-741, 1957
- (80) NOUSSITOU, F. Leucodermia por pulsera de material plastico.
Rev. argent. Dermatosifilol. 36, 190, 1952
- (81) OELZE, F.W. Radiohörer-Dermatitis.
Derm. Wschr. 35, 997-998, 1924
- (82) OLIVIER, L. Dermite du visage par vernis à ongles. Evolution parallèle de troubles digestifs.
Bull. Soc. franç. Dermat. 58, 587-588, 1952
- (83) OPPENHEIM, M. Statistik der beruflichen und gewerblichen Dermatitisiden.
Wien. med. Wschr. 36, 1845-1848, 1924
- (84) PARKHURST, H.J. Dermatitis from nail lacquer applied to costume jewelry.
Arch. of Dermat. 63, 264-265, 1951
- (85) PARMEGGIANI, L. Rischio di patologia professionale nella produzione nella la lavorazione di alcune material plastiche.
Med. Lav. 46, 14-24, 1955
- (86) PECK, S.M. Further studies on the mechanism of adhesive tape dermatitis.
Arch. of Dermat. 64, 289-311, 1951
- (87) PELLERAT, G. La tolérance cutanée aux tissu de nylon.
Bull. Soc. franç. Dermat. 61, 243, 1954
- (88) PERUTZ, A. Kunstharz-Dermatitis.
Zbl. f. Haut- u. Geschkr. 12, 239, 1924
- (89) PIRILÄ, V. On dermatitis caused by synthetic resins.
Acta allergol. 8, 62-69, 1955
- (90) PLETSCHER, J. Über Gesundheitsschäden durch Giessharze.
Zschr. f. Unfallmed. 47, 163, 1954
- (91) PLÜSS, J. Ekzem durch neue Kunstharze.
Zschr. f. Unfallmed. 47, 83, 1954
- (92) POPPER, L. Leberschädigung bei Spritzlackierern und verwandten Berufen.
Zentralbl. f. Arb.med. u. Arb.sch. 4, 108, 1954
- (93) PRASSAS, N. Dermite bulleuse des pieds provoquée par le nylon pur.
Bull. Soc. franç. Derm. 62, 508-509, 1955
- (94) QUIRAGO, M. Dermi de contacto palpebral.
Rev. argent. Dermatosifilol. 39, 58-63, 1955
- (95) RAJKA, G. Über die Hautkrankheiten der Polierer in der Holzindustrie.
Börgeyógy Szemle 10, 208, 212, 1956
- (96) REIN, CH.R. Hautveränderungen durch Kunstharzappreturen.
Arch. of Dermat. 60, 97, 1950
- (97) REIN, CH.R. Allergic eczematous reaction of the nail bed due to "under-cotes".
Arch. of Dermat. 61, 971-972, 1950

- (98) REINL, W. Über Erkrankungen bei der Verarbeitung von Kunststoffen auf der Basis der Polyurethane. Zbl. f. Arb.med. u. Arb.sch. 3, 103-107, 1953
- (99) ROUSSET, J. Les éruptions professionnelles des ouvriers employant les vernis cellulosiques. Bull. Soc. franç. Dermat. 38, 1226-1228, 1931
- (100) RUSSELL, B. Skin reactions beneath adhesive plasters. Lancet 1, 67-70, 1955
- (101) RUTTER, S. Dermatitis durch Nylongewebe. Zbl. Haut- u. Geschkr. 93, 358, 1952
- (102) SACHS, O. Akute Dermatitis des Gesichts bei der Darstellung von künstlichem Bernstein. Zbl. Haut- u. Geschkr. 1, 106, 1921
- (103) SAVITT, L. Contact dermatitis encountered in the production of epoxy resins. Arch. of Dermat. 71, 212-213, 1955
- (104) SCHÄFER, E. Über Radiohörerdermatitis. Zbl. Haut- und Geschkr. 29, 604, 1929
- (105) SCHEFFLER, H. Über die Verträglichkeit von Heftpflastern. Derm. Wschr. 125, 565-571, 1952
- (106) SCHMITZ, R. Zur Hygiene von Polyamidtextilien. Med.Mschr. 10, 374-379, 1956
- (107) SCHMITZ, R. Fragekasten. Berufsderm. 5, 37, 1957
- (108) SCHNEIDER, W. Ein neues Kunstharzprodukt als Wundverband, Hautschutz und Medikamententräger. Berufsderm. 4, 53-59, 1956
- (109) SCHNEIDER, W. Der Fettmantel der Haut und seine Bedeutung für die Benetzung. Arch. Derm. 93, 5, 1951
- (110) SCHULZ, K.H. Zur Ätiologie vom Perlonstrumpfekzem. Hautarzt 7, 314-316, 1956
- (111) SCHUPPLI, R. Über Kunstharzekzeme. Dermatologica 110, 7-11, 1955
- (112) SCHWARTZ, L. Occupational diseases of the skin. Lea and Febiger Philadelphia 1947 Seite 29
- (113) " ebenda Seite 468
- (114) " ebenda Seite 475
- (115) " ebenda Seite 471
- (116) " ebenda Seite 479
- (117) " ebenda Seite 471
- (118) " ebenda Seite 153
- (119) " ebenda Seite 478
- (120) " ebenda Seite 447
- (121) " ebenda Seite 442
- (122) " An outbreak of dermatitis in cotton mills due to varnish. Ind. Hyg. 15, 214-225, 1933
- (123) " Occupational disease from handling resin-lined tin cans. J.A.M.A. 115, 448-449, 1940

- (124) SCHWARTZ, L. The prevention of industrial dermatoses. Arh. Hig. Rad. 2, 273-279, 1951
- (125) SCHWARTZ, L. An outbreak of dermatitis from new resin fabric finishers. J.A.M.A. 115, 906-911, 1940
- (126) SEYFARTH, H. Ungewöhnliche Gewebsreaktion bei der Verwendung von Perlon als Nahtmaterial. J. med. Kosm. 29, 7, 1956
- (127) SHELDON, E. Skin reaktion beneath adhesive plasters. J. invest. Derm. 4, 296, 1941
- (128) SIBOULET, A. Dermatosen dues aux résins synthétiques. Résultats d'essais de prévention par les silicones en aerosols. Bull. Soc. franç. Dermat. 62, 333-335, 1955
- (129) SIDI, E. Dermite des paupières et prurit généralisé par intolérance au vernis à ongles. Thérap. 4, 145, 1948
- (130) SIDI, E. Verträglichkeit kosmetischer Präparate. 62, Dr.A. Hütling Verl. Heidelberg 1957
- (131) SIDI, E. ebenda 63
- (132) SIDI, E. Intolérance aux vernis à ongles. Semaine Hôpital 599- 604, 1951
- (133) SILVER, H. Nails and nail changes. J. of Invest. Dermat. 2, 361-374, 1939
- (134) SIMON, H.R. Dermite des doigts et onyxis provoquée par le contact professionnel de touches d'orgue en galalithe. Bull. Soc. franç. Dermat. 45, 614-617, 1938
- (135) SIMONDS, C. Handbook of Plastics. S. 1207-1213. D. van Nostrand Company, New York 1949
- (136) SKUTTA, A. Erfahrungen über Anwendung kosmetischer Prothesen. Zbl. Haut- u. Geschlkrh. 40, 741, 1932
- (137) SPITZER, E. Dermatosen durch Kunstharze. Wien. klin. Wschr. 49, 1269, 1924
- (138) STEIN, R.O. Ursache und Verhütung der durch Telefon- und Radiohörmuscheln erzeugten Hautentzündungen. Wien. klin. Wschr. 11, 304-306, 1924
- (139) SULZBERGER, M.B. Allergic eczematous reactions of nail bed: persistent subungual and unguinal changes based on contact with "under-cotes", containing artificial resins and rubbers. J. Invest. Dermat. 11, 67-72, 1948
- (140) SULZBERGER, M.B. Hypersensitivity to nail polish. Arch. of Dermat. 36, 460-461, 1937
- (141) SULZBERGER, M.B. Eczema venenatum from nail polish. Arch. of Dermat 42, 218-219, 1940

- (142) SUTTON, I.C. Acute dermatitis from wearing "horn-rim" spectacles.
J.A.M.A. 13, 1059, 1927
- (143) TYRESON, J. Dermatitis durch einen mit Kunstharzen bestärkten Pelz.
Acta Derm. Venerol. 29, 287, 1949
- (144) UHLMANN, W.J. Gummikragen-Dermatitis.
Zschr. Hautkrh. 10, 401-406, 1951
- (145) URCHS, O. Berufliche Hautkrankheiten.
S. 32, Editio Cantor K.G. Aulendorf 1953
- (146) VEDROV, N. Über Dermatosen bei Möbelpolierern.
Moskov. med. Z. 10/11, 115-125, 1928
- (147) VIAL-WEISSENBACH, C. La dermite du nylon.
Bull. Soc. franç. Dermat. 61, 505-507, 1954
- (148) VOIT, A. Subklinisches Lebersyndrom.
Zbl. inn. Med. 7, 4, 1952
- (149) WEBER, R. Handekzeme bei Zimmerleuten.
Arch. of Dermat. 53, 20, 1946
- (150) WEICHARDT, H. Berufliche Hautschäden durch Äthylenoxyd.
Berufsderm. 4, 174, 1956
- (151) WELCKER, A. Gewerbeekzem durch Arbeit mit Giessharz.
Derm. Wschr. 132, 871-876, 1955
- (152) WIEDEMANN, G. Klinische Erfahrungen mit Polyäthylen-glykolalben.
Dtsch. Ges. wesen. 525-528, 1956
- (153) WILSON, R.H. Toxicology of plastics and rubber.
Industr. Med. a. Surg. 23, 479-486, 1954
- (154) ZAWAHRY, E. Skin reactions due to nylon.
The brit. J. of Derm. 2, 59, 1956
- (155) ZINGSHEIM, M. Kontaktalterationen der Haut und Mundschleimhaut.
Med. Klin. 883, 1953.

Lebenslauf

Ich wurde am 27.1.1935 in Brünn, Č. S.R. als Sohn des Dr. med. Walter Kunrath und seiner Ehefrau Stefanie Kunrath, geb. Brunner geboren.

Ich besuchte bis zum Abitur das Gymnasium Kirchheim/Teck, studierte anschliessend bis zur Ablegung der ärztlichen Vorprüfung an der Tübinger Universität, darauf in Köln, Innsbruck und Kiel. Die letzten 3 Semester studierte ich an der Münchner Universität, wo ich mit Ablegung des ärztlichen Staatsexamens das Medizinstudium beendete.

